

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 29

Sur la caractérisation du Sélénium
dans les produits chimiques
et
certains minéraux

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le juillet 1932

PAR

Odile BLOT

Pharmacien

Lauréate de la Faculté de Paris

JURY { MM. DAMIENS, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
PICON, *Agrégé.*

PARIS

JOUBE & C^{le}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 29

Sur la caractérisation du Sélénium
dans les produits chimiques
et
certains minéraux

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le juillet 1932

PAR

Odile BLOT

Pharmacien

Lauréate de la Faculté de Paris

JURY { MM. DAMIENS, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
PICON, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, *, * I.
LEBEAU, *Assesseur*, O. *, * I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, *, * I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, * I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, * I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, * I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *, * I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, * I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, * I.	Chimie analytique.
GORIS, *, * I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, *, * I.	Physique.
DAMIENS, *, * I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, * I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, * I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, O. *, * I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, *, * I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, * I.	Professeur sans chaire.

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, *, * I., DÉLEPINE, O. *, * I.
RADAIS, O. *, * I. et GUERBET *, * I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, *, * I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, * I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, * I.	Minéralogie.
BACH, * I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, * I.	MM. MASCRÉ, * I.	MM. BEDEL, * I.
PICON, * I.	FLEURY, * I.	RÉGNIER, * I.
	BACH, * I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, * I., agrégé chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY, * I. et RÉGNIER, * I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, * I.	Micrographie.
LEROUX, * I.	Physique.
DEVAL, * I.	Microbiologie.
DELABY, *, * I., PICON, * I. et MASCRÉ, * I. : agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, * I.



A

MONSIEUR DAMIENS

Professeur à la Faculté de Pharmacie

*Témoignage de respect et de profonde
gratitude.*

Sur la caractérisation du Sélénium

dans les produits chimiques et certains minéraux

INTRODUCTION

Parmi les éléments dont la présence a été signalée comme impureté dans les produits chimiques, le sélénium présente un intérêt un peu particulier en raison de sa toxicité, et par le fait qu'il est souvent dans la nature un satellite du soufre.

Quelques chimistes ont déjà étudié les moyens de le caractériser et de le rechercher dans diverses circonstances, et le Codex français porte la marque de cette préoccupation. Il mentionne en effet que les acides sulfurique et chlorhydrique doivent en être exempts.

Quelques pharmacopées étrangères imposent aussi sa recherche dans l'acide sulfurique. Ce sont : les pharmacopées américaine, allemande, helvétique, espagnole, roumaine, néerlandaise, belge, suédoise et japonaise. La pharmacopée américaine de 1890 le faisait aussi rechercher dans le soufre lavé et le soufre précipité.

Les travaux relatifs à cette question sont très peu nombreux et, au point de vue purement analytique, les documents dont on dispose manquent de précision, au sujet de la sensibilité des réactions et du choix que l'on peut faire entre celles qui sont le plus généralement décrites. Aussi avons-nous envisagé l'étude des caractères analytiques des dérivés du sélénium en portant plus particulièrement notre attention sur la recherche des réactions les plus spécifiques et les plus sensibles.

Le sélénium pouvant se rencontrer à l'état soit d'acide sélénieux, soit d'acide sélénique, soit des sels de ces deux acides, nous avons dû envisager chaque cas particulier, ce qui nous conduira à mettre en évidence la difficulté relativement plus grande de reconnaître la forme sélénique que la forme sélénieuse.

En possession de ces renseignements, nous avons ensuite étudié quelques procédés de dosage particulièrement simples, et nous avons déterminé le degré de précision des méthodes correspondantes. Cet ensemble de documents servant de base à notre travail, nous avons pu préparer les matières premières dans un grand état de pureté et établir par suite les éléments de nos futures déterminations.

Nous avons enfin appliqué les conclusions précédemment acquises en recherchant le sélénium dans un grand nombre de produits chimiques, particulièrement dans les acides minéraux et certains sulfates métalliques. Pour quelques cas particuliers, des méthodes analytiques spéciales ont dû être précisées pour nous permettre de conserver toute la sensibilité des réactions spécifiques mises en jeu.

Enfin, nous avons analysé quelques minerais sulfurés et en outre quelques échantillons de verres utilisés en pharmacie, cette substance ayant été signalée comme pouvant contenir du sélénium et en céder aux substances mises à son contact.

* * *

Avant de commencer l'exposé de ces travaux, nous tenons à remercier M. le Professeur Damiens pour la grande bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et les conseils éclairés qu'il nous a prodigués. Nous devons à son affectueuse direction l'avantage d'avoir pu faire quelques recherches sur un sujet intéressant. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre profonde reconnaissance.

Nous remercions aussi M. le Professeur Fabre et M. le Professeur agrégé Picon qui ont bien voulu examiner notre travail et faire partie du jury de cette thèse.

Nous adressons d'autre part nos sincères remerciements à

M. l'Assistant Dolique qui nous a aidée de ses conseils au cours de nos expériences.

Le Conseil de la Faculté a bien voulu nous attribuer le legs Le Mettais, nous lui sommes reconnaissante d'avoir ainsi facilité notre travail. Nous prions M. le Doyen d'agréer l'expression de notre très vive gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

Bibliographie

Le sélénium est assez répandu dans la nature où il accompagne très souvent le soufre. On le rencontre à l'état natif, mais surtout à l'état de combinaisons. Il existe de nombreux séléniures, dont le plus important est un séléniure double de cuivre et de plomb : la zorgite, qui contient plus de 30 % de sélénium et qu'on trouve dans la République Argentine et dans la Plata. Il existe encore de nombreux séléniures simples ou doubles, de cuivre, d'argent, de mercure, de plomb, de thallium.

Comme le sélénium accompagne parfois le soufre dans ses combinaisons, on le décèle dans de nombreux minerais sulfurés, en particulier dans le soufre natif et dans les pyrites [Klason et Mellquist (1)]. Et, pour ne citer que quelques exemples : Willy et Steinkhuler (2), en ont signalé dans la pechblende du Congo belge, Rossler (3) en a trouvé dans des minerais d'argent.

Certains tellurures en renferment aussi.

Le sélénium étant présent comme impureté dans certains minerais et produits naturels, il peut arriver qu'on le trouve dans des produits industriels. Ce sont surtout ceux qui résultent du traitement des pyrites. Ainsi, les boues des chambres de plomb en renferment, de même que l'acide sulfurique fabriqué dans ces chambres.

1. Klason et Mellquist, *Z. angew. Chem.*, 25, 514, 1912.

2. Willy et Steinkhuler, *Bull. Soc. chim. belg.*, 32, 233, 1923.

3. Rossler, *Ann. Chem.*, 180, 240, 1876.

Comme on se sert d'acide sulfurique pour préparer d'autres produits chimiques, il n'est pas extraordinaire que ceux-ci renferment parfois du sélénium. C'est ainsi que plusieurs auteurs en ont trouvé dans des acides chlorhydrique ou nitrique. Meyer (1) a signalé sa présence dans le sulfate de sodium et le sulfate de zinc. De Trez (2) l'a rencontré dans l'iodure de potassium.

D'autre part, on emploie des composés du sélénium dans l'industrie verrière, soit comme colorants, soit comme décolorants. Lorsqu'un flacon en verre contient depuis longtemps un liquide, il est possible qu'un peu de sélénium passe dans ce liquide. C'est ainsi que Meyer (3) pensait que le sélénium avait été introduit dans un ester qu'il avait eu à analyser.

En outre, le sélénium a été signalé dans les produits les plus divers. C'est ainsi que Smith (4) en a trouvé jusqu'à 0,015 % dans des cokes du Yorkshire.

On l'a rencontré également dans certaines poussières venant de l'affinage de l'argent [Giseke (5)], dans l'argent affiné [Debray (6)].

Siebeneck (7) en a extrait des boues d'anodes provenant du raffinage du cuivre.

Taboury (8) l'a mis en évidence dans l'eau minérale de la Roche Posay. Il opérait sur le résidu d'évaporation de 10 litres d'eau, en réduisant la combinaison du sélénium en solution chlorhydrique par l'acide hypophosphoreux ou par l'anhydride sulfuroux.

Sa présence dans le règne végétal et animal a été signalée par Gassmann (9) qui en a trouvé dans les os, les dents, l'urine, ainsi que dans divers tissus animaux et végétaux. Mais Fritsch (10) a

1. Meyer, *Pharm. Ztg.*, 73, 94, 1928.
2. De Trez, *J. Chim. Médic.* (3), 4, 202, 1848.
3. Meyer, *Pharm. Ztg.*, 73, 324, 1928.
4. Smith, *J. Soc. Chem. Ind.*, 22, 201, 1903.
5. Giseke, *Arch. der Pharm.*, 140, 298, 1857.
6. Debray, *C. R.* 82, 1156, 1876.
7. Siebeneck, *Chem. Trade. J.*, 69, 496, 1921.
8. Taboury, *Bull. Soc. chim.* (4), 5, 865, 1909.
9. Gassmann, *Z. Physiol. Chem.*, 97, 307, 1916; 98, 182, 1917; 108, 38, 1919.
10. Fritsch, *Z. Physiol. Chem.*, 104, 59, 1918; 109, 186, 1920.

contesté ces derniers résultats, et d'après lui, il n'y aurait pas de sélénium ni dans la neige, ni dans l'eau de pluie, ni dans les végétaux. Les méthodes de recherches employées par Gassmann sont très défectueuses et si peu précises que ses conclusions ne sont pas acceptables.

A. — RECHERCHE DU SÉLÉNIUM

a) RÉACTIONS GÉNÉRALES DU SÉLÉNIUM

La plupart des réactions caractéristiques du sélénium sont des réactions de réduction qui libèrent du sélénium colloïdal rouge, à partir de ses combinaisons. On connaît aussi des réactions d'oxydation du sélénium au moyen du permanganate de potassium, mais elles ne peuvent servir à le caractériser avec certitude ; elles ne sont qu'un moyen de contrôle pour préciser quelques propriétés d'un produit préalablement isolé.

Les *réducteurs* habituellement employés pour caractériser le sélénium lorsqu'il est à l'état d'acide sélénieux ou de sélénites sont : l'*hydrazine* et ses sels, l'*hydroxylamine*, la *phénylhydrazine*, l'*anhydride sulfureux*, le *chlorure stanneux* qui précipitent du sélénium en solution acide et à chaud, enfin l'*acide hypophosphoreux* qui réduit l'anhydride sélénieux en liqueur alcaline. Nous ne citons ici que les principaux réducteurs efficaces, sur lesquels nous reviendrons en détail dans notre bibliographie du dosage du sélénium.

Brunck (1) a montré que l'*acide hydrosulfureux* agit sur les solutions d'acide sélénieux comme l'acide sulfureux, mais pas aussi énergiquement. La réduction de l'anhydride sélénieux est incomplète ; le sélénium rouge précipite en solution diluée et à température ordinaire.

Meyer et Janneck (2) ont recherché de petites quantités d'anhydride sélénieux au moyen de l'acide hydrosulfureux. En solution

1. Brunck, *Lieb. Ann.*, 336, 296, 1904.

2. Meyer et Janneck, *Z. anal. Chem.*, 52, 534, 1913

faiblement acide, l'hydrosulfite de sodium précipite du sélénium colloïdal. Il faut une grande habitude pour trouver encore 0,0006 % d'anhydride sélénieux par cette méthode, car la coloration due au précipité de sélénium n'est sensible que pour un œil exercé.

La *thiourée* est aussi un réducteur de l'acide sélénieux. Pietro Falciola (1) a précipité le sélénium de ses solutions d'anhydride sélénieux par ce réactif. Il opère à froid et en solution chlorhydrique. Les acides minéraux libres gênent la réaction. Pourtant la solution doit être nettement acide si l'on veut obtenir une bonne précipitation. La limite de sensibilité de la réaction est de 1 : 1000000.

De Coninck et Chauvenet (2) ont signalé quelques autres réducteurs qui précipitent le sélénium. Ce sont : l'*acide formique*, l'*acide oxalique*, l'*acide malonique* qui agissent à chaud ; 2 à 3 parties de solution concentrée de *glucose* agissent sur une partie d'acide sélénieux, à froid, en donnant du sélénium insoluble dans le sulfure de carbone. Le *lévulose*, la *paraldéhyde*, la *formaldéhyde*, l'*œnanthol*, la *benzaldéhyde*, sont aussi des réducteurs de l'acide sélénieux.

En dehors des réactions précédentes qui reposent toutes sur le même principe : précipitation de sélénium libre, de couleur rouge, par une influence réductrice, quelques autres réactions sont plus particulièrement spécifiques.

Ainsi le sélénium se dissout dans l'*acide sulfurique* concentré avec une coloration vert olive ; il se forme du sulfoxyde de sélénium SO^3Se . Cette coloration est plus accentuée avec l'*acide sulfurique fumant*.

L'*hydroquinone* en solution sulfurique donne une coloration jaune avec le sélénium. Cette coloration a permis à Putnam, Roberts et Selchow (3) de rechercher le sélénium dans les minerais.

Hilger (4) a précipité l'acide sélénieux et les sélénites alcalins en

1. Pietro Falciola, *Ann. Chim. appl.*, 17, 357, 1927.

2. De Coninck et Chauvenet, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 601, 1905.

3. Putnam, Roberts et Selchow, *Amer. J. Sci.* (5), 15, 253, 1928.

4. Hilger, *Z. anal. Chem.*, 13, 132, 1874.

présence d'excès de chlorure d'ammonium par du chlorure de magnésium et de l'ammoniaque. La précipitation est complète, mais se fait lentement. Il faut l'amorcer par une agitation énergique ou bien en frottant les parois du récipient avec une baguette de verre. Ce précipité de *sélénite de magnésium et d'ammonium* est cristallin et caractéristique quand on l'examine au microscope. Il se dissout facilement dans l'acide acétique et les acides minéraux.

D'après Denigès (1), l'acide sélénieux en solution et les sélénites donnent un précipité de sélénite mercureux avec le *nitrate mercureux* [Réactif : nitrate mercureux du commerce dissous dans un mélange de 10 cc. d'acide nitrique ($d = 1,39$) et de 100 cc. d'eau].

« Un volume de 2 cc. de solution d'acide sélénieux à 0 g. 01 ‰, « additionné de 0 cc. 5 de solution de nitrate mercureux, donne « encore un trouble appréciable. La sensibilité peut aller plus loin, « en employant cinq à dix fois moins de réactif pour une même « quantité de solution sélénieuse. Elle dépasse celle de la réaction « des chlorures vis-à-vis des sels mercureux. Quand la concentra- « tion atteint 1 g. d'acide sélénieux ‰, le précipité est abondant « et cristallin. On l'examine au microscope. On peut du reste réali- « ser la réaction directement sur la lame et faire l'examen micros- « copique ensuite. On met une goutte de solution d'acide sélénieux « à 10 ‰ et l'on superpose une goutte plus petite de solution de « nitrate mercureux. Il faut attendre quelques minutes pour faire « l'examen. »

Cette réaction a permis à Denigès (2) de caractériser des traces de sélénium. On oxyde le sélénium à identifier par de l'acide nitrique. On dilue avec autant de centimètres cubes d'eau qu'on a employé de dixièmes de centimètre cube d'acide nitrique. Puis on ajoute autant de centimètres cubes de solution de nitrate mercureux. On refroidit pour faire former le précipité.

1. Denigès, *Ann. chim. anal.*, 20, 57, 1915.

2. Denigès, *Ann. chim. anal.*, 20, 59, 1915.

b) RECHERCHE 'PROPREMENT DITE

Quelques-unes de ces réactions sont utilisées pour la recherche du sélénium dans les différents produits qui peuvent en contenir. Nous allons décrire en outre quelques procédés de recherche employés plus spécialement pour certains produits.

Nous citerons d'abord les techniques applicables dans le cas de l'acide sulfurique, puis du soufre.

Ensuite nous indiquerons la séparation du sélénium et du tellure ; puis la recherche du sélénium dans les pyrites et les minerais, la séparation des métaux, la séparation de l'arsenic. Pour compléter le chapitre de la recherche du sélénium, nous décrirons sa recherche dans les verres.

I. — Recherche dans l'acide sulfurique.

Plusieurs auteurs ont trouvé du sélénium en analysant de l'acide sulfurique. C'est une impureté que l'on rencontrerait dans beaucoup d'acides du commerce, et provenant des pyrites employées pour leur fabrication.

La présence du sélénium dans l'acide sulfurique du commerce a été signalée par Willstock en 1856, par Kuhlmann en 1863, par Personne en 1872. Toutes les méthodes générales de recherche du sélénium sont applicables pour le déceler. D'autres réactions particulières ont été étudiées dans divers mémoires.

1° *Codéine et morphine*. — Dragendorff (1) a employé la *codéine* pour rechercher le sélénium dans l'acide sulfurique. C'est un cas particulier d'application du réactif de Lafon (2) à base de sulfosélenite d'ammonium, proposé par cet auteur pour caractériser la codéine.

Schlagdenhauffen et Pagel (3) ont trouvé du sélénium dans un acide sulfurique qui leur servait à préparer de l'acide chlorhydrique. D'après eux, les opérations utilisées habituellement pour

1. Voir Frésenius, *Chimie analytique qualitative*, p. 321, 1905.

2. Lafon, *De la toxicologie en Russie et en Allemagne*, p. 25, 1885 ;

3. Schlagdenhauffen et Pagel, *J. pharm. chim.* (6). II. 261. 1900.

priver d'arsenic l'acide sulfurique n'éliminent pas le sélénium. D'autre part, un échantillon rectifié à leur laboratoire sur du bichromate de potassium ne contenait plus de sélénium.

Pour la recherche, ils versent quatre à cinq gouttes d'acide sulfurique sélénieux sur un fragment de codéine. Au bout de quelques minutes, il se produit une coloration verte à froid, ou vert bleu au bain-marie.

L'emploi de la même réaction a permis à Orlow (1) de trouver du sélénium dans les acides sulfuriques de fabrications française, russe et allemande. Dans l'acide russe, il a pu évaluer colorimétriquement la proportion à 0 g. 024 %. Ce même auteur a critiqué la méthode de recherche de Schlagdenhauffen et Pagel, parce que, d'après lui, les sels de fer et les substances oxydantes agissent sur la coloration obtenue.

Sergejeff (2) a montré que l'acide sulfurique lui-même donne une coloration violet pourpre avec la codéine. En effet, dans son *Traité de toxicologie*, Dragendorff (3) avait déjà indiqué que l'acide sulfurique pur donnait une coloration bleue avec la codéine, mais que cette teinte bleue ne se produisait qu'après une vingtaine d'heures de contact.

Lafon (4) a, lui aussi, tenu compte de cette propriété de la codéine et dit que M. Hesse pensait que cette coloration n'était produite que par des acides sulfuriques contenant des traces de fer. En essayant cette réaction sur plusieurs sortes d'acide sulfurique, Lafon l'a toujours obtenue. Elle ne gêne pas pour l'emploi de son réactif au sulfosélénite d'ammonium, puisque la coloration bleue de l'acide sulfurique et de la codéine ne se produit qu'au bout de quelques heures.

Jouve (5) dit que l'acide sulfurique contient presque toujours du sélénium et il s'est servi de codéine ou de *morphine* pour le rechercher. Avec la morphine, la coloration est semblable à celle donnée par la codéine, mais la sensibilité atteint tout au plus 1/200.

1. Orlow, *Chem. Ztg.*, 25. 66. 1901.

2. Sergejeff, *Pharm. Ztg. f. Russland*, 36. 431. 1897.

3. Dragendorff, *Manuel de Toxicologie*, 2^e édition p. 345, 1886.

4. Lafon, *De la toxicologie en Russie et en Allemagne*, p. 25, 1885.

5. Jouve, *Bull. Soc. Chim.* (3). 25. 489. 1901.

L'acide sélénique n'est pas influencé par la codéine. D'où une cause d'erreur dans la recherche.

Schmidt (1) trouve encore 0,0001 % d'acide sélénieux dans l'acide sulfurique, qui donne une coloration verte avec du phosphate de codéine. Il dissout 0 g. 01 de phosphate de codéine dans 10 cc. d'acide sulfurique. S'il y a du sélénium, après une minute d'agitation, on obtient une coloration verte, qui devient bleue au bout de quinze minutes. Cet auteur compare avec une solution témoin de 0 g. 01 de phosphate de codéine dans 10 cc. d'acide sulfurique pur.

Lorsque l'acide sulfurique contient beaucoup de fer, la réaction n'est pas utilisable, car dans ce cas, il se produit une coloration bleue avec la codéine comme avec la morphine. La recherche du sélénium avec l'anhydride sulfureux ou le chlorure stanneux est moins sensible que par la codéine. Pour une teneur de 0, 0001 % d'acide sélénieux dans l'acide sulfurique, on ne trouve aucune coloration avec l'anhydride sulfureux, tandis que la codéine réagit sensiblement.

Levine (2) a fait une recherche toxicologique des alcaloïdes de l'opium par l'acide sulfurique sélénieux. L'acide sulfurique contenant du sélénium donne une coloration, non seulement avec la codéine, mais encore avec tous les alcaloïdes de l'opium et les corps à fonction phénol. L'intensité de la coloration dépend des substitutions dans le noyau benzénique. Le phénol donne une coloration vert mousse, la pyrocatéchine donne une teinte vert amande.

Reichenstein (3) emploie une solution aqueuse de 4 % de phosphate de codéine, pour rechercher l'anhydride sélénieux dans l'acide sulfurique. La réaction est plus sensible dans un acide concentré (environ 75 %) que dans un acide dilué. On peut l'appliquer à la détermination colorimétrique de l'anhydride sélénieux dans l'acide sulfurique. Reichenstein indique aussi que le fer gêne la réaction. La limite de sensibilité est 0,0015 % de fer contre 0,00005 % d'anhydride sélénieux. Pour une forte concentration en anhydride

1. Schmidt, *Archiv. der Pharm.*, 252, 161, 1914.

2. Levine, *J. lab. clin. med.*, 11, 809, 1926.

3. Reichenstein, *Trans. Instr. pure Chem. Reagents Sfg* 6, 27 1927.

arsénieux, il se fait une coloration avec la codéine, même en absence de sélénium.

Tattersall (1) avait trouvé que la codéine, chauffée avec de l'acide sulfurique et un fragment d'arséniate de sodium, donnait une matière de couleur bleu foncé.

Nous-même, avons essayé cette réaction : à froid, dans les conditions où nous opérons pour la recherche du sélénium, il n'y a pas de coloration avec l'arséniate de sodium. Lorsqu'on chauffe, la coloration obtenue est violet très foncé et ne permet pas de confusion avec la réaction du sélénium.

2° *Aspidospermine*. — Palet (2) ajoutait à une ou deux gouttes d'acide sulfurique sélénifère, un petit cristal d'aspidospermine (alcaloïde de l'*Aspidosperma Quebracho*). Il chauffait à la flamme d'un Bunsen jusqu'à émission de vapeurs d'acide sulfurique ; le cristal, puis tout le liquide prenaient une coloration violette intense, beaucoup plus visible que la couleur rouge des autres réactions de réduction, ou que celle à la codéine.

« L'aspidospermine ne donne aucune réaction avec l'acide sulfurique exempt de sélénium » (Dragendorff, *Toxicologie*, p. 248, 1886). Si l'acide renferme un oxydant tel que du chlorate de potassium ou du bioxyde de plomb, on obtient une coloration rouge qui ne peut être confondue avec la coloration violette produite par le sélénium.

3° *Anhydride sulfureux*. — Orlow (3), qui a critiqué la méthode de Schlagdenhauffen et Pagel, a préconisé, au contraire, comme très sensible, la réduction par l'anhydride sulfureux à chaud. Pour 0 g. 3 % d'acide sélénieux dans l'acide sulfurique (5 p. SO_4H^2 + 10 p. eau + 10 p. solution de bisulfite de sodium) il y a, à froid, un précipité rouge ; pour 0 g. 03 % on observe un précipité après un jour ; à chaud, après quelques heures, une teneur de 0 g. 003 % donne une coloration rouge, puis un précipité rouge.

1. Tattersall. *Chem. News*, 40, 126, 1879.

2. Palet, *Ann. chim. anal.*, 23, 25, 1918.

3. Orlow, *Chem. Ztg.*, 25, 66, 1901

Jouve (1) indique qu'on peut utiliser le gaz sulfureux qu'on envoie dans l'acide sulfurique étendu de quatre volumes d'eau à chaud. L'anhydride sélénieux ou les sélénites sont réduits et le sélénium précipite. La sensibilité atteint 1/10000. Toutefois, si le sélénium est sous forme d'acide sélénique, il est très difficilement influencé par l'anhydride sulfureux.

Meurice (2) mélangeait 2 cc. d'acide à essayer avec 2 cc. d'acide chlorhydrique ($d = 1,124$) dans lequel il projetait un petit grain de sulfite de sodium. Après quelques instants il observait une zone rouge s'il y avait du sélénium dans l'acide sulfurique.

Wells (3) a trouvé une méthode qu'il donne comme plus sensible que celle de Palet. Il dissout 0 g. 5 à 1 g. de bromure de potassium dans 3 à 4 cc. d'eau de brome, en présence de 100 g. environ d'acide sulfurique. Le mélange est distillé dans une cornue dont le col débouche dans 3 à 4 cc. d'acide chlorhydrique concentré, saturé d'anhydride sulfureux, mis dans une éprouvette graduée. Si le sélénium est présent, il distille à l'état de bromure qui est réduit en sélénium par l'anhydride sulfureux. On arrête la distillation quand le distillat est incolore, et on laisse au repos pendant 24 heures dans un récipient fermé. On observe un précipité s'il y a du sélénium.

4° *Acide hydrosulfureux*. — Meyer et Jannek (4) ont trouvé 0,002 % d'anhydride sélénieux dans l'acide sulfurique, en réduisant l'anhydride sélénieux par l'hydrosulfite de sodium. L'hydrosulfite donne un précipité de soufre en agissant sur l'acide sulfurique, le soufre colloïdal est coloré en jaune par le sélénium. Il faut opérer comparativement avec une coloration donnée par l'acide sulfurique pur.

Guareschi (5) a employé aussi l'hydrosulfite de sodium.

5° *Acétylène*. — Jouve (6) a indiqué une méthode pour caracté-

1. Jouve, *Bull. Soc. chim.*, (3), 25, 489, 1901.

2. Meurice, *Analyse*, 1, 104, 1912.

3. Wells, *J. Wash. Acad. Sci.*, 18, 127, 1928.

4. Meyer et Jannek, *Z. anal. chem.*, 52, 534, 1913.

5. Guareschi, *Suppl. annuella alla Enc. di Chimica*, p. 124, 1915.

6. Jouve, *Bull. Soc. chim.* (3), 25, 489, 1901.

riser le sélénium dans l'acide sulfurique. Il la jugeait meilleure que celles qu'il avait indiquées avec la codéine et avec l'anhydride sulfureux.

L'acétylène brut, passant dans l'acide sulfurique, donne une coloration rouge plus ou moins intense, nettement perceptible pour 1/100.000 de sélénium dans l'acide. L'action réductrice de l'acétylène est surtout due à ses impuretés qui donnent aussi la réaction colorée avec le sélénium. Ce sont les sulfure, phosphure et siliciure d'hydrogène ; mais la réaction faite avec chacun d'eux est difficile, surtout avec l'hydrogène sulfuré qui précipite du soufre de l'acide sulfurique et masque le sélénium. L'acétylène pur précipite d'ailleurs aussi le sélénium.

6° *Sulfate ferreux*. — Post et Neumann (1) l'ont recherché avec le sulfate ferreux qui précipite du sélénium rouge, mais la séparation est lente et incomplète en milieu sulfurique.

7° *Argent*. — Fischer a trouvé la réaction suivante, signalée par Roche (2) dans son ouvrage : une solution d'acide sélénieux, appliquée avec une goutte d'acide sulfurique sur une lame d'argent, donne une tache jaune ou brune.

8° *Pétrole*. — Schultz (3) a trouvé, en purifiant du pétrole avec l'acide sulfurique, que le produit obtenu était coloré en jaune, s'il y avait du sélénium dans l'acide. Pour le démontrer, il emploie pour le raffinage une solution de 0,5 % de sélénium dans l'acide sulfurique et il agite 100 cc. de pétrole avec 1 cc. de cette solution acide pendant quinze minutes, puis laisse au repos une heure. Il décante le pétrole et l'agite pendant quinze minutes avec de la chaux. Après filtration il compare colorimétriquement la teinte jaune produite avec celle d'une solution titrée de chromate de potassium (1 g. CrO_4K^2 + 1 g. SO_4H^2 dans un litre d'eau).

Un pétrole dont la couleur est celle d'une solution à 0,001 % de chromate de potassium montre, après raffinage avec de l'acide

1. Post et Neumann, *Traité d'analyse chimique*, I, p. 1135.

2. Roche, *Réactifs et réactions*, p. 112.

3. Schultz, *Chem. Ztg*, 35, 1129, 1911.

sulfurique à 10 % contenant 0,5 % d'anhydride sélénieux, une coloration correspondant à 0,013 % de chromate de potassium.

Cette coloration est due à une oxydation, car en chauffant du pétrole avec du sélénium ou de l'anhydride sélénieux on n'observe aucune dissolution ni coloration.

9° *Permanganate de potassium*. — Littmann (4) a déterminé quantitativement le sélénium dans l'acide sulfurique venant des chambres de plomb, en l'oxydant par le permanganate.

II. — Recherche dans le soufre.

Pour rechercher le sélénium dans le soufre, Ebelmen (2), chauffait de la fleur de soufre dans un excès de bioxyde de manganèse et recueillait les gaz de la combustion dans de l'eau. La solution d'acide sulfureux ainsi obtenue, agitée avec du bioxyde de manganèse, est inodore quand elle ne renferme pas de sélénium, sinon elle dégage une odeur de choux due à la transformation du sélénium en anhydride sélénieux.

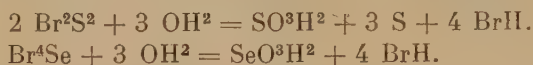
Steel (3) recherchait le sélénium dans le soufre en traitant celui-ci, finement pulvérisé, par du sulfure de carbone. Après avoir chassé le sulfure de carbone, il chauffait le résidu au bain-marie ou au bain de sable avec 50 cc. d'acide nitrique fort qu'il évaporait. Il reprenait ensuite par 1 cc. d'acide chlorhydrique concentré et chauffait quelques minutes, puis ajoutait 5 cc. d'eau chaude. Il filtrait et lavait le filtre à l'eau. Il chauffait doucement le filtrat additionné de 20 cc. d'acide chlorhydrique, de 1 cc. à 2 cc. de chlorure stanneux, puis de 5 cc. d'acide sulfurique, et le laissait couvert quelques heures. En présence de sélénium ou d'arsenic, il y avait un précipité brun. Pour analyser ce précipité il le recueillait dans un tube, et le chauffait pour volatiliser le sélénium. L'anhydride sélénieux donnait des cristaux aiguillés sur la paroi froide du tube.

1. Littmann, *Z. angew. Chem*, 19, 1081, 1906.

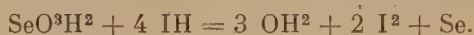
2. Ebelmen, *Annales des Mines*, XII, p. 610, 1838.

3. Steel, *Chem. News*, 86, 135, 1902.

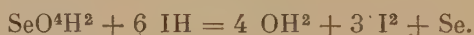
Smith (1) a basé la recherche du sélénium dans le soufre sur la décomposition des bromures de soufre et de sélénium par l'eau froide, celle du bromure de sélénium étant très rapide :



L'acide sélénieux est réduit par l'acide iodhydrique :



De même pour l'acide séléinique :



Dans la pratique, on pèse 50 g. de soufre dans une fiole conique, on ajoute quelques centimètres cubes de brome (un peu plus que la quantité nécessaire pour le soufre présent), on laisse en contact 50 minutes. On agite plusieurs fois avec de l'eau de brome pour extraire les produits de décomposition des bromures de sélénium et l'on précipite le sélénium par l'acide iodhydrique ou le sulfite de sodium.

Klason et Mellquist (2) ont trouvé du sélénium dans le soufre. Ils le recherchent en brûlant le soufre dans un tube. On obtient ainsi un anneau de sélénium que l'on dissout dans une solution de cyanure de potassium et l'on titre par l'iode.

III. — Détermination du sélénium dissous dans le sulfure de carbone.

Obach (3) a déterminé du sélénium dissous dans le sulfure de carbone, en agitant la solution avec des métaux. Ainsi, le mercure donne une coloration jaune ou brune, l'argent une coloration grise, un fil de cuivre une teinte violet brun, l'alliage plomb-zinc-étain une coloration violet-noir. Avec celui de cuivre et de

1. Smith, *Chem. News* 114, 44, 1916.

2. Klason et Mellquist, *Z. angew. Chem.*, 25. 514, 1912.

3. Obach, *J. prakt. Chem.*, 18, 258, 1878.

zinc, elle est brune. Le zinc et l'alliage plomb-zinc produisent une teinte plus foncée.

IV. — Séparation du sélénium et du tellure.

1^o *Par l'anhydride sulfureux.* — Shimosé (1) a observé que le meilleur moyen pour séparer le sélénium du tellure est la précipitation par l'anhydride sulfureux en milieu acide. Il travaillait sur les dépôts des chambres de plomb qui contenaient du sélénium et du tellure.

L'acide sulfurique dissout le sélénium en donnant une solution vert olive. La solution sulfurique de tellure est rouge pourpre. Le mélange des deux est presque noir.

L'acide sulfurique est un bon agent d'oxydation du sélénium et du tellure ; lorsqu'il est concentré, chaud et en grand excès, sa présence est avantageuse pour la précipitation par l'anhydride sulfureux. Il n'oxyde pas jusqu'au terme acide séléniqne ou tellurique, avantage qu'il présente sur l'acide nitrique. On n'a donc pas besoin de réduire par l'acide chlorhydrique avant l'action de l'anhydride sulfureux.

Le sélénium est réduit le premier par l'anhydride sulfureux, et le tellure précipite ensuite. La fin de la formation du dépôt de sélénium est indiquée par un changement de couleur.

Keller (2) a montré que la séparation du sélénium et du tellure se fait très bien en solution chlorhydrique par l'action réductrice de l'anhydride sulfureux. Le sélénium précipite totalement en solution fortement acide, tandis que le tellure précipite totalement pour une faible acidité. Pour précipiter le sélénium, il faut de 30 à 100 % d'acide chlorhydrique, tandis que pour le tellure il en faut de 0,5 à 60 %. Donc au-dessus de 60 % en acide chlorhydrique, seul le sélénium précipite, tandis qu'au-dessous de 3 % en acide chlorhydrique, on recueille du tellure.

On traite à chaud par du gaz sulfureux la solution très chlorhydrique contenant l'anhydride séléniqne et l'anhydride tellureux. Le

1. Shimosé, *Chem. News*, 49, 26, 1884.

2. Keller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 19, 770, 1897 ; 22, 241, 1900.

sélénium précipite. On le filtre, et on le lave avec de l'acide chlorhydrique à 90 %. En faisant bouillir le filtrat, le tellure précipite à son tour.

Lenher et Kao (1) ont séparé le sélénium du tellure par l'anhydride sulfureux en solution chlorhydrique. Ils dissolvaient les oxydes de sélénium et de tellure (environ 0 g. 25 de chacun) dans 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré et froid, puis ajoutaient 50 cc. d'acide chlorhydrique saturé par de l'anhydride sulfureux. Ce grand excès d'anhydride sulfureux est suffisant pour précipiter le sélénium sans qu'il y ait formation de monochlorure de sélénium. Le sélénium précipite en rouge ; à chaud, il devient noir. On le filtre, on le lave à l'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlore dans le filtrat. On sèche à 120°-130°. Le filtrat est condensé à 50 cc. au-dessous de 100°, à cause de la volatilité du chlorure de tellure. Puis on précipite le tellure par l'anhydride sulfureux ou par le chlorhydrate d'hydrazine.

Il faut faire attention à la concentration en acide chlorhydrique, qui doit être assez forte pour que le sélénium précipite le premier. On doit avoir aussi un grand excès de gaz sulfureux, sinon il se forme du monochlorure de sélénium qu'il faut hydrolyser ensuite pour avoir une séparation de sélénium.

2° *Par l'hydrazine.* — Jannash et Müller (2) ont séparé quantitativement le sélénium du tellure, par le sulfate d'hydrazine qui, en solution faiblement acide, précipite le sélénium et ne réduit pas l'acide tellureux.

Pellini (3) a utilisé le sulfate d'hydrazine en présence de tartrate d'ammonium pour séparer le sélénium du tellure. Le sélénium seul est précipité, tandis que le tellure reste en solution. Pour une quantité d'anhydride sélénieux et d'anhydride tellureux variant de 0 g. 1 à 0 g. 5, on met 50 cc. à 100 cc. de solution saturée de tartrate d'ammonium et l'on chauffe une heure ou deux à 50°-60°.

Weber (4) employait aussi l'hydrazine ou ses sels pour séparer

1. Lenher et Kao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 769, 1925.

2. Jannash et Müller, *Ber.*, 31, 2393, 1898.

3. Pellini, *Gazz. Chim. ital.*, 33, 515, 1903.

4. Weber, *Z. anal. Chem.*, 50, 509, 1911.

le sélénium du tellure, mais il ne mettait pas de tartrate d'ammonium.

Le détail de chacun de ces trois procédés de séparation du sélénium et du tellure sera décrit ultérieurement dans la bibliographie du dosage du sélénium,

3° *Par l'hydroxylamine.* — Jannash et Müller (1) ont séparé le sélénium du tellure en le réduisant à chaud en solution chlorhydrique, par l'hydroxylamine. Le tellure ne précipite pas et reste sous forme d'anhydride tellureux dans la solution qu'il colore en jaune.

Lenher et Kao (2) ont séparé le sélénium du tellure par le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution chlorhydrique à 90°, pendant 4 heures. Le sélénium seul précipite en présence d'acide tartrique, citrique ou oxalique, tenant le tellure en solution.

Lenher et Kao ont signalé que la méthode de Pellini, avec le sulfate d'hydrazine en présence d'acide tartrique, est bonne, mais que le sélénium est difficile à précipiter et à filtrer.

4° *Par formation de bromures.* — Gooch et Peirce (3) ont séparé le sélénium du tellure, grâce à la volatilité différente de leurs bromures. En distillant un mélange d'anhydride sélénieux et d'anhydride tellureux avec du bromure de sodium et de l'acide phosphorique, le bromure de sélénium distille, tandis que le bromure de tellure cristallise. Gooch et Peirce recueillaient le distillat dans de l'eau, et lui ajoutaient de l'iodure de sodium et de l'acide chlorhydrique. On peut alors, soit titrer l'iode dégagé, soit recueillir le sélénium précipité.

5° *Par transformation du tellure en anhydride tellureux.* — Browning et Flint (4) ont précipité le tellure à l'état d'anhydride tellureux en utilisant la propriété qu'il a d'être insoluble dans l'eau froide et dans l'acide acétique. Ils acidulent faiblement par l'acide chlorhydrique, une solution alcaline (à 10 % de potasse)

1. Jannash et Müller, *Ber.*, 31, 2388, 1898.

2. Lenher et Kao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 2454, 1925.

3. Gooch et Peirce, *Amer. J. Sci. Siliman*, 1, 181, 1896.

4. Browning et Flint, *Z. anorg. Chem.*, 64, 104, 1909.

d'anhydride tellureux et d'anhydride sélénieux, puis diluent avec de l'eau bouillante. La précipitation de l'anhydride tellureux commence et on l'achève par un léger excès d'ammoniaque. Ils acidulent par l'acide acétique et filtrent l'anhydride tellureux. Le sélénium reste en solution.

6° *Par réduction électrométrique.* — Willard et Fenwick (1) ont dosé électrométriquement l'acide sélénieux en présence du tellure, par le sulfate de titane en solution chlorhydrique froide et saturée de chlorure de sodium. L'acide tellureux est réduit très lentement à froid et ne trouble pas la précipitation du sélénium. Seul le point final est affecté par la présence de tellure.

7° *Par la mixture magnésienne.* — Hilger (2), et plus tard Browning (3), ont employé la mixture magnésienne pour précipiter l'acide sélénieux lorsqu'il est mélangé à l'acide tellureux. Le sélénite de magnésium et d'ammonium est insoluble.

8° *Par un cyanure alcalin.* — Shimosé (4) a séparé le sélénium du tellure en faisant une digestion du mélange dans une solution de cyanure alcalin. Le tellure est à peine attaqué. Le sélénium donne un sélénocyanate que l'acide chlorhydrique décompose en précipitant du sélénium. Le tellure n'est pas précipité par l'acide chlorhydrique quand la digestion dans le cyanure a été faite à froid.

Keller (5) a recommandé de ne pas employer cette méthode de séparation, parce que le cyanure entraîne du tellure.

9° *Par oxydation permanganique.* — Schrenk et Browning (6) ont déterminé le tellure par le bichromate de potassium qui n'oxyde pas le sélénium, et ils ont dosé l'excès de réactif par du sulfate

1. Willard et Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 933, 1923.

2. Hilger, *Z. anal. Chem.*, 13, 132, 1874.

3. Browning, *Am. J. Sci.*, 40, 349, 1915.

4. Shimosé, *Chem. News.*, 49, 26, 1884.

5. Keller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 19, 770, 1897.

6. Schrenk et Browning, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 2550, 1926.

ferreux. Ils ont oxydé ensuite l'anhydride sélénieux par du permanganate, pour le doser.

Littmann (1) a dosé au permanganate le sélénium et le tellure et a titré d'autre part le tellure par le bichromate de potassium.

10° *Par diverses méthodes.* — Bruxl et Maxymovicz (2) n'ont pu réaliser une bonne séparation à partir de solutions sulfacalines.

Lenher (3) a critiqué les différents modes de séparation du sélénium et du tellure, et a proposé une méthode.

V. — Recherche du sélénium dans les pyrites et les minerais.

On trouve le sélénium dans de nombreux minerais, et en particulier dans les pyrites.

Klason et Mellquist (4) ont recherché le sélénium dans la pyrite dont ils prenaient 20 à 30 grammes finement pulvérisés et qu'ils dissolvaient dans de l'acide chlorhydrique de densité 1,19, en ajoutant un peu de chlorate de potassium pour faciliter la dissolution. Ils employaient parfois de l'eau régale. Quand la dissolution était achevée, ils ajoutaient un fragment de zinc jusqu'à réduction du chlorure de fer par l'hydrogène. L'anhydride sélénieux est en partie réduit. Ils acidulaient par l'acide chlorhydrique, et mettaient à nouveau du zinc, puis acidulaient encore et précipitaient le reste du sélénium par du chlorure stanneux. Ils filtraient sur de l'amiant le précipité qu'ils caractérisaient. S'il était mélangé avec de l'arsenic, on le reprenait par une solution de cyanure de potassium qui dissolvait le sélénium qu'on précipitait ensuite par l'acide chlorhydrique. On le transformait en anhydride sélénieux et on le dosait par iodométrie.

Schmidt (5) a déterminé le sélénium dans les minerais sulfureux de la façon suivante : On dissout le minerai dans un mélange

1. Littmann, *Chem. Ztg.*, 51, 323, 1927.

2. Bruxl et Maximovicz, *Z. anal. Chem.*, 68, 14, 1926.

3. Lenher, *Proc. Amer. Phil. Soc.*, 65, 33, 1926.

4. Klason et Mellquist, *Z. angew. Chem.*, 25, 514, 1912.

5. Schmidt, *Metall. u. Erz.*, 22, 511, 1925.

d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique concentrés ; la silice est séparée. On précipite le plomb par l'acide sulfurique et on envoie de l'hydrogène sulfuré dans le filtrat. On traite le précipité de sulfures par du carbonate d'ammonium qui dissout celui d'arsenic. Le reste du précipité est dissout par de l'eau régale, et l'on traite la solution par une solution de chlorure stanneux contenant 100 grammes de chlorure stanneux dans 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré. L'or, le platine et le sélénium précipitent. La réaction est sensible jusqu'à 0 mg. 025 de sélénium.

Willy et Steinkhuler (1) ont recherché le sélénium dans la pechblende, en dissolvant celle-ci dans l'acide nitrique et en filtrant la partie insoluble. Dans la solution, un courant d'hydrogène sulfuré précipite le plomb, le sélénium, le molybdène. On dose le plomb à l'état de sulfate et, dans la solution filtrée, on précipite le sélénium par l'anhydride sulfureux. On dose le molybdène séparément. On peut faire un essai spécial pour le sélénium en dissolvant le minéral dans l'acide nitrique, en évaporant trois fois à sec et en reprenant chaque fois par l'acide chlorhydrique, puis en précipitant par l'anhydride sulfureux. Un essai en tube fermé ou en tube ouvert donne immédiatement un sublimé de sélénium.

Erickson (2) a déterminé de petites quantités de sélénium dans les minerais. Il chauffe lentement à 700° au moufle 25 g. de minerai avec 80 g. d'un mélange de 3 parties d'oxyde de zinc et une partie de carbonate de sodium. Il ajoute encore 80 g. de ce mélange, et agite plusieurs fois avec une spatule, puis chauffe jusqu'à 750° et 800°. Il laisse refroidir lentement, et il fait une solution du résidu dans 900 cc. d'eau chaude. Il évapore à 20 cc., ajoute 25 cc. d'acide chlorhydrique concentré, et triture au mortier avec vingt autres centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Il sature avec de l'hydrogène sulfuré, laisse une nuit au repos et envoie ensuite de l'anhydride sulfureux jusqu'à saturation pour précipiter du sélénium. Si l'on obtient la plus petite coloration, on recommence ce traitement 2 à 3 fois pendant 10 jours.

1. Willy et Steinkhuler, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 32, 233, 1923.

2. Erickson, *J. Wash. Acad. Sci.*, 19, 319, 1929.

Putnam, Roberts et Selchows (1) ont traité les minerais par l'acide nitrique concentré qui dissout le sélénium. Ils chauffaient ensuite avec l'acide sulfurique jusqu'à dégagement de vapeurs d'anhydride sulfurique et ajoutaient, après refroidissement à 50°-60°, quelques gouttes d'une solution d'hydroquinone dans l'acide sulfurique. S'il y a du sélénium dans le minerai, la solution se colore en jaune brun. La réaction est sensible jusqu'à 0 mg. 08 de sélénium.

Braly (2) a indiqué un procédé simple et rapide permettant de recueillir et de caractériser les enduits produits par les métalloïdes et les métaux susceptibles de se volatiliser au chalumeau. Pour les substances complexes, il obtient un mélange d'enduits qu'il sépare ensuite à des températures différentes.

Pour séparer les enduits, on se sert d'une lampe de Berzélius (à alcool) et on les condense sur un support transparent infusible et inattaquable aux acides. On emploie des feuilles de muscovite (mica ruby clair) ou parfois un verre de montre. Les principaux éléments que l'on peut caractériser ainsi sont : le mercure, l'arsenic, le sélénium, le tellure, l'antimoine, le cadmium, le zinc, le plomb, le bismuth, l'étain, le thallium, le germanium, l'indium. On les transforme en sulfures au moyen de vapeurs de sulfure d'ammonium, puis en iodures en déposant sur l'enduit quelques gouttes de teinture d'iode. On peut aussi chauffer le support. Certains enduits sont fixes, d'autres sont complètement ou partiellement volatils.

Avec les sulfo-sels, le grillage des minerais donne au-dessous du rouge l'enduit gris du mercure, puis celui de l'arsenic, et au rouge sombre l'enduit gris du sélénium qui est rouge violacé. Au rouge vif, on obtient l'enduit du tellure, et au rouge brillant, l'enduit blanc de l'antimoine.

Ce procédé permet de caractériser des éléments présents même en très petite quantité. Ainsi une « guadalcaziritte » du Mexique (sulfure de mercure indiqué comme renfermant moins de 1 % de sélénium) donne un enduit abondant de mercure, un autre enduit blanc qui rougit par le chlorure stanneux (Se), et un faible enduit

1. Putnam, Roberts et Selchows, *Amer. J. Sci.*, (5), 15, 253. 1927.

2. Braly, C. R., 170, 661, 1920.

de tellure. On peut faire les essais sur des quantités de substance ne dépassant pas la grosseur d'une tête d'épingle.

VI. — Séparation des métaux.

Jannash (1) a séparé le sélénium du baryum avec l'hydroxylamine en solution chlorhydrique ; le sélénium rouge précipite, on le transforme en variété noire à chaud. Dans le filtrat, on sépare ensuite le baryum en sulfate.

Hampe (2) l'a éliminé du mercure par l'acide phosphoreux.

Browning (3) a isolé quantitativement le sélénium des éléments tellure, platine, arsenic, or, molybdène, en traitant à chaud par un mélange d'ammoniaque et de chlorure de magnésium. Il se forme un précipité cristallin de sélénite de magnésium et d'ammonium.

Moser et Bruckl (4) ont retiré le sélénium des minerais de thallium par réduction avec le bisulfite de sodium ou l'hydroxylamine en solution acide.

Il vaut mieux séparer d'abord le thallium par l'ion chromique. Le sélénium n'est pas oxydé et ensuite on le précipite dans le filtrat par l'hydroxylamine.

Wada et Kato (5) ont séparé les éléments du groupe du niobium et du tungstène. Le sélénium entre autres, est précipité par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure.

Smith (6) a séparé électrométriquement le sélénium du tellure, de l'argent, du cuivre et du mercure.

Brauner et Kuzma (7), pour séparer le sélénium des métaux lourds, dissolvaient les métaux dans l'acide nitrique et évaporaient la solution. Ils oxydaient le résidu dissous dans de la potasse, par du persulfate d'ammonium dont ils détruisaient l'excès par de

1. Jannash, *Ber.*, 31, 2391, 1898.

2. Hampe, *Chem. Ztg.*, 14, 1777, 1890.

3. Browning, *Amer. J. Sci.*, 40, 349, 1915. *Chem. News*, 112, 324, 1915.

4. Moser et Bruckl, *Monatsh.*, 47, 724, 1926.

5. Wada et Kato, *Sci. Papers Inst. physical Chem. res.*, 6, 227, 1927.

6. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 25, 892, 1903.

7. Brauner et Kuzma, *Ber.*, 40, 3362, 1907.

l'acide sulfurique. Un courant d'hydrogène sulfuré précipite les sulfures métalliques. Ils enlevaient les traces d'hydrogène sulfuré du filtrat, et à chaud la solution laissait déposer du sélénium.

Warren (1) a trouvé du sélénium dans le fer météorique. Il introduit 10 g. de fer réduit en poudre fine et mêlé intimement avec de la fleur de soufre pure, dans un tube à combustion, et chauffe au rouge dans un courant d'oxygène. Le soufre donne du gaz sulfureux et le sélénium de l'anhydride sélénieux. On met un tube à boules, contenant de l'eau distillée, à l'extrémité du tube, pour recueillir le sélénium qui est réduit par l'anhydride sulfureux. Pour augmenter la densité on chauffe à 80° la solution contenant le sélénium, on filtre, puis on pèse le précipité.

Plusieurs auteurs se sont occupés de la séparation du cuivre et du sélénium. Violette (2) a signalé la présence du sélénium dans le cuivre.

Hawley (3) a déterminé électrométriquement le sélénium en présence du cuivre.

Angeletti (4) a précipité le métal par le cupferron ; et, dans le filtrat, la recherche du sélénium s'accomplissait par les moyens ordinaires.

Jones (5) dissout l'échantillon à analyser dans l'acide nitrique, évapora à siccité, et reprit à chaud par 50 cc. d'acide chlorhydrique pour mettre tout le cuivre en solution. Un courant d'anhydride sulfureux dans la solution précipite le sélénium.

Hinrichsen et Bauer (6) ont proposé une méthode de détermination microchimique du sélénium en présence du cuivre, dans un alliage. Ils versent la limaille d'alliage dans une solution à 10 % de cyanure de potassium et chauffent faiblement. Ensuite ils ajoutent une solution acétique d'acétate de cadmium qui donne un précipité jaune s'il y a du sulfure de cuivre ou d'arsenic. En présence de sélénium, le précipité est rouge orange.

1. Warren, *Chem. News*, 57, 16, 1888.

2. Violette, *C. I.*, 275, 1870.

3. Hawley, *Engin. Mining. J.*, 110, 162, 1920.

4. Angeletti, *Gazz. Chim. Ital.*, 53, 339, 1923.

5. Jones, *Chemist. Analyst.*, 17, 10, 1928.

6. Hinrichsen et Bauer, *Mitt. K. Material ant. gross. Lichter feldewest*, 25, 119, abt., 5.

VII. — Séparation du sélénium et de l'arsenic.

Les différentes méthodes de séparation du sélénium et de l'arsenic ont été indiquées par Steel, Meunier, Linville, Fridli, et Guérin.

Steel (1) a employé une solution de chlorure stanneux en milieu sulfurique à chaud. L'arsenic et le sélénium précipitent. Il filtre le précipité sur de l'amianté et le chauffe dans un tube à potasse fondue. L'arsenic donne de l'anhydride arsénique, et le sélénium de l'anhydride sélénieux, transformation que l'on reconnaît à l'odeur de choux.

Fridli (2) a précipité l'arsenic et le sélénium par le réactif de Bettendorf (solution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique concentré) et oxydé le précipité par l'eau de brome qui donne les acides arsénique et séléinique. Il a précipité l'arsenic en hexa-hydrate d'arséniate de magnésium et d'ammonium avec la mixture magnésienne. L'acide séléinique et les séléinates restent en solution. On les caractérise ensuite.

Meunier (3) a recherché de petites quantités de sélénium avec l'appareil de Marsh, en présence d'arsenic. L'acide séléinique et les séléinites sont réduits par l'hydrogène naissant. Il se forme de l'hydrogène séléiné qui se décompose facilement à chaud en donnant du sélénium.

Les réactifs employés par Meunier étaient purs et exempts de sélénium.

Dans le tube de l'appareil où se fait habituellement le dépôt, on observe un anneau rouge lorsqu'on a mis de l'anhydride séléinique dans le flacon à hydrogène. L'anneau rouge est formé par du sélénium qui se transforme en anhydride séléinique blanc, quand on fait la sublimation en tube ouvert.

Meunier a indiqué aussi une autre méthode de recherche du sélénium en présence de l'arsenic. Il chauffe la solution à essayer et y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré auquel il ajoute

1. Steel, *Chem News*, 86, 135, 1902.

2. Fridli, *Pharm. Zentralhalle*, 67, 369, 1926.

3. Meunier, *C. R.*, 163, 332, 1916

parfois un peu d'anhydride sulfureux. L'action prolongée du courant donne un trouble dû à la précipitation du soufre divisé qui entraîne le sélénium et l'arsenic à l'état de sulfures. Au bain-marie, le soufre s'agglutine et prend une coloration jaune; on le distingue du sélénium. On sèche les flocons et on les introduit dans un tube fermé à un bout. On chauffe, et s'il y a du sélénium, on le sépare par sublimation.

Linville (1) chauffait le produit pour distiller l'arsenic et le sélénium, et les gaz chauds étaient mis en contact avec une substance contenant de l'argent, pour séparer le sélénium de l'oxyde volatil d'arsenic.

Guérin (2) a remarqué que le sélénium précipite avec le réactif de Bougault en donnant une coloration rouge. Il préfère utiliser le réactif de Denigès pour séparer l'arsenic du sélénium.

• RÉACTIF DE DENIGÈS :

Nitrate mercurieux	10 g.
Acide nitrique (d = 1,39).....	10 cc.
Eau	100 cc.

Ce réactif donne un précipité cristallin avec les acides sélénique, sélénieux, et les sélénites, dès que la solution a un titre de 1 ‰. Le mode opératoire est le suivant : on mélange 90 cc. de solution d'arséniate de sodium à 0,2 % avec 10 cc. d'une solution aqueuse de 0 g. 1 d'anhydride sélénieux. On ajoute à 10 cc. de ce mélange, 10 cc. du réactif de Denigès. L'arséniate de sodium donne un précipité jaune qui se dissout dans l'excès de réactif. Seul le sélénium précipite. S'il reste en sursaturation, on refroidit le tube dans un courant d'eau froide, ou on frotte le tube avec un agitateur. On filtre et on lave le précipité. Il faut que la solution contienne au moins 1 ‰ de sélénium pour qu'on puisse le déceler.

VIII. — Recherche du sélénium dans le verre.

Cousen (3) a recherché le sélénium dans les verres avec la phénylhydrazine. Il attaque 10 g. de verre en poudre fine, par un

1. Linville, *Brevet Can.*, 216, 446, 7 mars 1922.

2. Guérin, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 65, 152, 1927.

3. Cousen, *J. Soc. glass. tech.*, 7, 303, 1923.

mélange de 25 cc. d'acide fluorhydrique concentré et de 15 cc. d'eau. Il maintient la solution froide, pour éviter les pertes de sélénium en fluorure. Après 1 à 2 heures de contact, pour aider la coagulation, il verse dans 400 cc d'eau bouillante. Tout s'y dissout sauf le sélénium. Il filtre chaud sur creuset de Gooch, sur une épaisse pulpe de papier filtre. Au cas où le sélénium a été dissous en acide sélénieux, il ajoute à la solution originale de l'acide chlorhydrique et du gaz sulfureux. Il met le sélénium et la pulpe de papier dans un bécher avec 10 cc. d'eau et 5 cc. d'acide chlorhydrique additionnés de 3 à 4 cc. d'eau de chlore diluée (environ 1/60 N). Il chauffe doucement pour dissoudre le sélénium et le précipite ensuite par du chlorhydrate de phénylhydrazine, en solution diluée et froide. Le chlore ne gêne pas la coloration rouge du sélénium s'il y en a peu. Une addition de gomme arabique permet de caractériser le sélénium par colorimétrie.

Bowmaker et Cauwood (1) ont employé la coloration verte de l'anhydride sélénieux avec la codéine. Les oxydes, sauf ceux du manganèse, ne donnent pas cette coloration.

Ils attaquent 2 à 3 g. de poudre de verre par 20 cc. d'acide fluorhydrique, puis ajoutent 2 cc. d'acide nitrique concentré. Ils évaporent à sec, reprennent par 4 à 5 cc. d'acide nitrique et dessèchent à nouveau. Puis ils dissolvent le résidu dans 5 cc. d'acide nitrique et complètent à 100 cc. par de l'eau. Dans une moitié de la solution ils caractérisent le manganèse par oxydation. S'il n'y a pas de manganèse, ils additionnent le reste de 10 cc. d'acide sulfurique concentré, d'eau et d'acide nitrique. Ils enlèvent à chaud les vapeurs d'acide nitrique et ajoutent de la codéine. En présence de sélénium ils obtiennent une coloration verte. Dans le cas où ils trouvent du manganèse, ils l'éliminent d'abord par de l'eau de brome et l'ammoniaque à l'ébullition.

Krak (2) a trouvé que la chaleur nécessaire pour la fabrication du verre volatilise environ 75 % du sélénium. Seuls le sélénite de sodium et le sélénite de baryum sont stables à 950° et à plus haute température. La teneur du verre en sélénium est indépendante de la forme de la combinaison du sélénium.

1. Bowmaker et Cauwood, *J. Soc. Glass Tech.*, 11, 386, 1927.

2. Krak, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 12, 530, 1929.

Voici comment Krak a recherché le sélénium dans les verres :
il traite 5 g. de verre par l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique,
évapore et reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique dilué.
Dans la solution, il fait passer un courant d'anhydride sulfureux
qui précipite le sélénium présent dans le verre.

B. — DOSAGES DU SÉLÉNIUM

Il existe un grand nombre de procédés de dosages du sélénium dans ses composés. On part presque toujours de l'anhydride sélénieux, que l'on obtient en oxydant le sélénium par l'acide nitrique à chaud. Il peut se doser soit par réduction, soit par oxydation.

A l'aide de réducteurs appropriés, l'acide sélénieux libère du sélénium colloïdal rouge, qui est en pseudo-solution et qu'on précipite par la chaleur. On peut peser le sélénium ou doser par retour l'excès de réactif employé.

L'autre moyen consiste à oxyder l'acide sélénieux en acide séléinique. Cette méthode est volumétrique, et l'oxydation est faite habituellement avec du permanganate de potassium.

Nous indiquerons d'abord tous les modes opératoires employés pour doser l'anhydride sélénieux par réduction avec l'hydrazine, l'hydroxylamine, l'anhydride sulfureux, l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux.

Ensuite, nous donnerons les divers procédés de dosages iodométriques. Puis le dosage de l'anhydride sélénieux par réduction au moyen des sels de titane.

Nous résumerons aussi un procédé de dosage par précipitation avec le nitrate d'argent, puis les dosages par oxydation avec le permanganate de potassium.

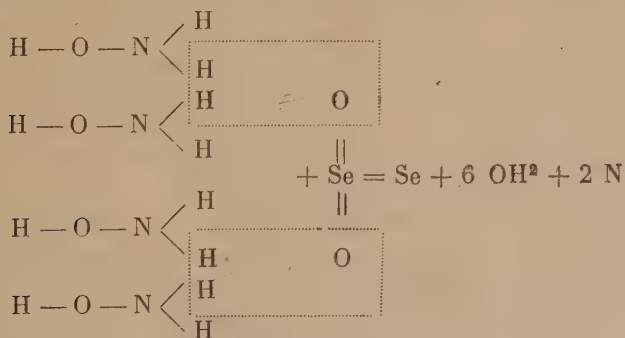
A la fin de la bibliographie, nous indiquerons quelques dosages particuliers : par décomposition de l'acide sulfocyanhydrique séléinique ; par formation de sélénocyanure ; et pour terminer, quelques dosages électrométriques

I. — Dosage de l'anhydride sélénieux par réduction.

1^o *Précipitation du sélénium par l'hydrazine ou ses sels.* — Le dosage du sélénium au moyen de l'hydrazine a d'abord été étudié par Jannasch et Müller (1) qui se sont servis d'hydrazine sulfurique en suivant la méthode qu'ils ont employée pour le dosage du sélénium avec l'hydroxylamine.

MÉTHODE A L'HYDROXYLAMINE. — La réduction par l'hydroxylamine servit à Jannasch et Müller (2) pour séparer le sélénium du tellure. Ils mettent dans une fiole conique une solution chlorhydrique et nitrique contenant de l'anhydride tellureux et de l'anhydride sélénieux. La solution d'un volume inférieur à 100 cc. doit être fortement acide et concentrée. On additionne la solution de 8 à 10 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine pour précipiter le sélénium et l'on chauffe environ 1 heure au réfrigérant à reflux. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que le sélénium précipité soit rassemblé en masse noire au fond du récipient et que le liquide jaune clair (tellure) soit transparent. On filtre sur de l'amiante et on lave le sélénium pour enlever tout l'acide tellureux. On sèche à 100°-110° au thermostat et on pèse le sélénium. Le filtrat est jaune, à cause de la présence de tellure.

La réaction de l'hydroxylamine sur l'anhydride sélénieux est la suivante :



1. Jannasch et Müller, *Ber.*, 31, 2393, 1898.

2. Jannasch et Müller, *Ber.*, 31, 2388, 1898.

Le sulfate d'hydrazine est un réducteur énergique de l'acide sélénieux, et la précipitation du sélénium se fait comme avec l'hydroxylamine. Une solution d'acide sélénieux, faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, et chauffée à l'ébullition, est additionnée de sulfate d'hydrazine : le sélénium réduit est d'abord rouge, mais en maintenant l'ébullition au bain-marie, il devient métallique et noir. On laisse refroidir et l'on filtre sur un creuset de Gooch garni d'amiante purifiée par l'acide chlorhydrique et lavage. On lave à l'eau chaude pour enlever l'acide et l'on sèche à 100°-110°, puis on pèse.

Voici deux résultats obtenus par Jannasch et Müller :

0 g. 6022 SeO^2 : 0 g. 4257 Se = 99,32 % (Théorie 99,6).
 0 g. 7691 SeO^2 : 0 g. 5442 Se = 99,41 % (Théorie 99,6).

Meyer (1) fit ensuite les dosages de sélénium avec le sulfate d'hydrazine et dit que sa méthode se distinguait par une grande simplicité et une grande rapidité d'exécution.

« On dissout une quantité pesée de bioxyde de sélénium exempt d'eau, dans un bécher, avec 50-100 cc. d'eau, on l'acidule par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ensuite on ajoute 1 à 2 g. de sulfate d'hydrazine et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le sélénium soit transformé en sa variété noire et que la solution soit claire. Comme contrôle, on ajoute encore un peu de sulfate d'hydrazine. Le sélénium séparé est ensuite filtré sur de l'amiante et pesé. Les fibres d'amiante doivent être très soigneusement préparées, sinon comme l'a déjà trouvé Jannasch, il y a des différences importantes. » En solution alcaline, la réduction n'apparaît pas quantitative, vraisemblablement à cause de l'action du sélénium sur la base.

Voici quelques chiffres trouvés par Meyer :

SeO^2	Se trouvé	Se calculé	Diff.
0 g. 1444	0 g. 1029	0 g. 1028	+ 0 g. 0001
0 g. 1828	0 g. 1277	0 g. 1272	+ 0 g. 0005
0 g. 3791	0 g. 2694	0 g. 2699	— 0 g. 0005
0 g. 2382	0 g. 1690	0 g. 1696	— 0 g. 0006

1. Meyer, *Z. anorg. Chem.*, 31. 399, 1902.

Pellini et Spelta (1) ne pesaient pas le sélénium précipité par l'hydrazine, mais ils mesuraient le volume d'azote dégagé pendant la réaction :



A la solution d'anhydride sélénieux, et pour éviter les pertes d'anhydride sélénieux à l'ébullition, ils ajoutaient du chlorure de sodium. Ils introduisaient pour la réduction, environ 2 g. de sulfate ou de chlorhydrate d'hydrazine, puis mesuraient le volume d'azote dégagé.

Weber (2), pour la détermination et la séparation du sélénium et du tellure a employé l'hydrate d'hydrazine ou ses sels : chlorhydrate et sulfate. Quand il prend l'hydrate d'hydrazine comme réducteur, il met au bain marie, dans une capsule, la solution d'acide sélénieux et l'additionne de 30 cc. d'une solution à 20 % d'hydrate d'hydrazine. Il la laisse au bain-marie et lui ajoute 5 cc. de réducteur pour s'assurer que la réduction est complète, il chauffe encore 10 minutes à vive ébullition sur une plaque d'amiante et après refroidissement filtre sur un creuset de Neubauer, lave et sèche à 105° jusqu'à poids constant. Le filtrat et l'eau de lavage, évaporés à petit volume, sont encore mis à l'épreuve avec de la solution d'hydrazine.

Weber opère ainsi pour le chlorhydrate d'hydrazine, tandis que, pour le sulfate, il dissout l'acide sélénieux dans 10 à 30 cc. d'eau, l'additionne de 3 à 5 cc. d'acide chlorhydrique à 10 %, à température ordinaire, et chauffe la solution après addition de 10 fois autant de sulfate d'hydrazine.

L'emploi de l'hydrate d'hydrazine doit être fait en solution très concentrée, car en solution diluée, il se fait du sélénium colloïdal, comme lorsqu'on emploie du chlorhydrate. Au contraire, le sulfate d'hydrazine est recommandé, car le sélénium récemment précipité est bien indifférent vis-à-vis de l'acide sulfurique dilué et chaud.

Meyer (3) a exposé une nouvelle détermination gravimétrique

1. Pellini et Spelta, *Gazz. chim. ital.*, 33, II, 89, 1903.

2. Weber, *Z. anal. Chem.*, 50, 509, 1911.

3. Meyer, *Z. anal. chem.*, 53, 145, 1914.

du sélénium avec une modification expérimentale apportée à sa première méthode.

Jannek et Meyer (1) avaient trouvé un appareil pour éviter des pertes de sélénium qui pouvaient s'élever jusqu'à 9,9 %, car le sélénium précipité en poudre très fine se laisse entraîner par le courant d'azote.

Meyer se servit de cet appareil et employa l'hydrate d'hydrazine pour précipiter le sélénium. Il obtint des résultats satisfaisants. Le principe est toujours le même et il faut suivre le mode opératoire indiqué par Meyer pour se servir de l'appareil.

Guthier et Engeroff (2) firent remarquer que les pertes de sélénium par chauffage d'anhydride sélénieux en solution nitrique, en présence d'acide chlorhydrique pour chasser l'acide nitrique, ne sont pas très considérables. Le milieu de réduction qu'ils recommandèrent est l'hydrate d'hydrazine ou le sulfate d'hydrazine. Le sélénium récemment précipité est complètement insensible à l'acide sulfurique dilué et chaud.

Avec l'hydrate d'hydrazine, ils se sont servis de solution à 10 %, et avec le sulfate, de solutions saturées à froid.

Strecker et Schartow (3) faisaient tomber, à l'aide d'une burette, dans une solution chaude d'anhydride sélénieux, une solution de sulfate d'hydrazine à 1,2-1,7 % et portaient rapidement à l'ébullition. Le sélénium précipité est transformé en forme noire et on le filtre rapidement.

Strecker et Schartow ont trouvé que la précipitation de sélénium par les sels d'hydrazine se fait aussi bien en solution acide qu'en solution neutre, tandis qu'en solution ammoniacale l'hydrazine est détruite à l'ébullition, ce qui fait manquer un titrage par retour ou une mesure de l'azote libéré par la réaction.

On dissout une quantité pesée d'anhydride sélénieux dans le minimum d'eau chaude. On ajoute une solution de sulfate d'hydrazine à 1,2-1,7 % et l'on chauffe rapidement à l'ébullition. On filtre le sélénium et après lavage, on titre en retour l'hydrazine, ou bien on mesure l'azote dégagé.

1. Jannek et Meyer, *Z. anorg. Chem.*, 83, 51, 1913.

2. Guthier et Engeroff, *Z. anal. Chem.* 54, 193, 1915.

3. Strecker et Schartow, *Z. anal. Chem.*, 64, 218, 1924.

Lang (1) a opéré avec une solution de sulfate d'hydrazine à 1,40 de molécule; pour une teneur de 0 g. 0487 de sélénium dans la solution, il ajoute 35 à 50 cc. de la solution de sulfate d'hydrazine. Il ne pèse pas le sélénium précipité, mais titre l'excès de sulfate d'hydrazine par l'iodate de potassium, sans filtrer le sélénium.

Meixner et Kröcker (2) ont dosé aussi l'anhydride sélénieux en le réduisant par le sulfate d'hydrazine et en pesant le sélénium. Ils appliquent cette méthode de dosage aux substances organiques en faisant les cendres dans une nacelle de porcelaine. L'anhydride sélénieux obtenu est ensuite réduit en sélénium.

Dernièrement, Benesch et Erdheim (3) ont indiqué une méthode pratique de dosage de sélénium. On dilue à 400 cc. une solution d'anhydride sélénieux contenant environ 0 g. 1 de sélénium, on l'acidifie par 6 cc. d'acide chlorhydrique et l'on ajoute 30 g. de chlorhydrate ou de sulfate d'hydrazine. On chauffe une demi-heure dans un bécher couvert, en maintenant l'ébullition. Quand le sélénium est noir, on le filtre sur un filtre taré, préalablement séché à 110°. On lave jusqu'à disparition des ions Cl ou SO⁴, et l'on pèse après avoir séché à 110°.

On peut récupérer l'hydrazine en excès dans le filtrat. Précision : à partir de 0 g. 0185 et de 0 g. 0753 de sélénium, on a obtenu respectivement 0 g. 0182 et 0 g. 0753 de sélénium.

2° *Précipitation du sélénium par l'anhydride sulfureux.* — L'acide sélénieux est réduit en sélénium par l'acide sulfureux ou les sulfites en milieu acide.

Spica (4) a réduit l'anhydride sélénieux par un sulfite alcalin.

Bauer (5) mettait un excès de bisulfite de sodium dans une solution chlorhydrique d'acide sélénieux à chaud. Il se dépose alors du sélénium rouge. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le sélénium rouge soit transformé en sélénium noir. Le liquide doit encore sentir l'acide sulfureux, sinon il faut ajouter du sulfite de

1. Lang, *Z. anorg. Chem.*, 142, 280, 1925.

2. Meixner et Kröcker, *Mikrochemie*, 5, 120, 1927.

3. Benesch et Erdheim, *Chem. Ztg.*, 54, 954, 1930.

4. Spica, *Gazz. chim. ital.*, 7, 90, 1877.

5. Bauer, *Ber.*, 48, 507, 1913.

sodium. On filtre sur creuset de Gooch, on lave jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlore et l'on sèche à 110-120° avant de peser.

Keller (1) a précipité le sélénium en solution chlorhydrique par de l'anhydride sulfureux fourni par l'action de l'acide sulfurique sur le sulfite de sodium. Le sélénium précipité est ensuite filtré sur creuset de Gooch, lavé avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, à l'alcool, enfin séché à 105° et pesé.

Challenger et Peters (2) ont déterminé le sélénium dans les sélénocyanates, en chauffant la substance avec de l'acide nitrique fumant pendant 60 heures à 300°. Après évaporation du mélange avec de l'acide chlorhydrique, ils précipitent le sélénium par l'anhydride sulfureux. Les résultats qu'ils obtiennent sont un peu faibles, car il y a eu des pertes de sélénium par volatilisation (voir Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 24, 1085, 1902 et 48, 2642, 1926). Mais l'erreur est insignifiante.

3° *Précipitation du sélénium par l'acide hypophosphoreux.* — Une seule méthode de dosage figure dans la bibliographie, c'est celle de Gutbier et Rohn (3). La réduction de l'anhydride sélénieux en sélénium se fait en milieu alcalin, car, en milieu acide, la réduction plus poussée mène au terme hydrogène sélénié. Là réaction se fait à l'ébullition. En présence d'acide hypophosphoreux, une solution d'acide sélénieux subit tout d'abord un petit échauffement. Elle reste claire et incolore, puis tout d'un coup elle se trouble et devient successivement jaune, orange, rouge, puis noire. Lorsque le sélénium est transformé en variété noire, on le filtre, on le lave, on le sèche à 105°, et on le pèse.

On opère dans un bécber couvert d'un verre de montre percé d'un trou, par lequel on fait tomber le réactif. On pèse une certaine quantité d'anhydride sélénieux que l'on dissout dans l'eau. On alcalinise par quelques gouttes de potasse aqueuse, et l'on verse ensuite l'acide hypophosphoreux, puis on fait bouillir.

1. Keller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 19, 771, 1897.

2. Challenger et Peters, *J. Chem. Soc.*, London, 1364, 1928.

3. Gutbier et Rohn, *Z. anorg. Chem.*, 34, 448, 1903.

Il faut calculer exactement les quantités de potasse et d'acide hypophosphoreux utiles pour rester en solution alcaline.

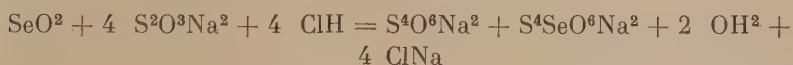
4° *Précipitation par l'acide phosphoreux*. — Gutbier (1) a utilisé l'acide phosphoreux, en solution aqueuse concentrée et récente, pour réduire à l'ébullition une solution aqueuse d'anhydride sélénieux, additionnée de 3 à 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré. La réaction se fait dans un bécber recouvert d'un verre de montre. Au début, il se fait une coloration jaune rouge qui devient rouge sombre, et bientôt le sélénium se rassemble au fond sous sa forme noire. On s'assure, en mettant une nouvelle quantité de réducteur, que tout le sélénium a été précipité. On filtre, puis on pèse le précipité séché à 105°.

Au lieu de 61,27 % de sélénium, on trouvait 61,49 %, 61,44, et 60,64; ou bien, au lieu de 71,19 %, on trouvait 71,14 %, et 70,84 %.

Gutbier a employé cette méthode de dosage pour séparer quantitativement le sélénium du tellure, lorsque la solution est acidulée par de l'acide chlorhydrique concentré.

5° *Détermination par iodométrie*. — Les dosages iodométriques étant d'une grande simplicité d'exécution, la bibliographie comprend plusieurs techniques différentes.

Norris et Fay (2) ont employé une méthode rapide et économique. Elle s'appuie sur la réaction suivante :



La réaction a lieu entre l'hyposulfite de sodium et l'acide sélénieux en présence d'acide chlorhydrique. Une molécule d'anhydride sélénieux est équivalente à 4 molécules d'hyposulfite de sodium. Après un repos de 24 heures, le sélénium est en partie précipité. En solution neutre, la réaction est incomplète.

Il faut avoir soin de purifier les réactifs. L'iode doit être bien exempt d'iodate qui gênerait, puisqu'on titre en solution acide.

1. Gutbier, *Z. anorg. Chem.*, 41, 448, 1904.

2. Norris et Fay, *Amer. chem. J.*, 18, 703, 1896.

On le sublime avec un tiers de son poids d'iodure de potassium. L'hyposulfite de sodium est privé de sulfite par cristallisation. On le dose avec de l'iode standard et de l'arsénite de sodium. L'anhydride sélénieux est purifié par plusieurs sublimations et réductions.

La détermination a lieu avec une portion déterminée d'anhydride sélénieux dissoute dans de l'eau glacée. On acidule par 10 cc. d'acide chlorhydrique (pds. sp. 1,12), puis on ajoute un excès d'une solution décimale d'hyposulfite. On titre ensuite l'excès avec une solution d'iode décimale. SeO_2 est équivalent à $4 \text{S}^{\text{O}}_3\text{Na}^2 \cdot 5 \text{H}^{\text{O}}$. Il est nécessaire d'avoir assez d'acide chlorhydrique présent pour libérer l'acide hyposulfureux, et si la solution est froide, un excès d'acide chlorhydrique ne gêne pas.

Les résultats trouvés pour l'anhydride sélénieux varient avec une erreur de 0,06 à 0,18 %.

Berg et Teitelbaum (1) ont critiqué le dosage de Norris et Fay qui, à part la nécessité d'opérer à 3-5°, a le désavantage, avec les quantités inconnues d'anhydride sélénieux, de comprendre un essai pour déterminer l'excès utile d'hyposulfite, car il n'y a pas d'indicateur connu jusqu'ici. La décomposition de l'hyposulfite est très rapide à basse température.

Muthmann et Schäfer (2) ont dosé l'anhydride sélénieux par réduction au moyen de l'iodure de potassium en présence d'acide chlorhydrique. L'équation est la suivante :



L'iode libéré est titré à l'hyposulfite. Le point final est difficile à saisir avec l'empois d'amidon, car le sélénium précipité est violet sombre.

Gooch et Reynolds (3) ont repris la méthode de Muthmann et Schäfer en éliminant le sélénium par filtration dans un creuset garni d'amiant, avant la titration de l'iode à l'hyposulfite. La solution est alors claire, et l'on peut titrer l'iode dissous dans l'iodure de potassium. Mais la réaction de Muthmann et Schäfer n'est pas quantitative. Les pertes en iode sont plus grandes lorsqu'on

1. Berg et Teitelbaum, *Chem. Ztg.*, 52, 142, 1928.

2. Muthmann et Schäfer, *Ber.*, 26, I, 1008, 1893.

3. Gooch et Reynolds, *Z. anorg. Chem.*, 10, 248, 1895.

emploie plus d'anhydride sélénieux. On les évalue à — 0,01 de différence pour 0 g. 2035 d'anhydride sélénieux. En mettant un excès d'hyposulfite dans la solution avant de filtrer le sélénium, les résultats sont meilleurs. Un grand excès d'acide chlorhydrique n'a pas d'influence. Les auteurs n'ont pu éclaircir la cause de ces erreurs et l'attribuent soit à une réduction incomplète de l'anhydride sélénieux, soit à la formation d'une combinaison entre l'iode et le sélénium décrite par Hautefeuille (1).

Gooch et Peirce (2) ont évité cet inconvénient et ont employé une bonne méthode qui leur donne des résultats satisfaisants. Elle est basée sur le principe suivant : Si l'on chauffe un mélange d'acide arsénique, d'iodure de potassium et d'acide sulfurique, il se fait de l'iode et de l'acide arsénieux, et s'il y a un excès d'acide arsénique tout l'iode de l'iodure est libéré. On le décolore exactement par de l'hyposulfite de sodium.

A partir de l'acide arsénieux formé, on déduit l'iode en rendant la solution alcaline et en titrant avec une solution d'iode normale. En ajoutant au mélange une substance plus facilement réductible que l'anhydride arsénique, il se fait moins d'anhydride arsénieux. On fait l'expérience avec un chlorate. Gooch et Peirce pensèrent qu'en présence d'anhydride sélénieux la réaction serait semblable. Ils opèrent dans une fiole conique avec une portion d'une solution normale d'anhydride sélénieux. Ils ajoutent une quantité pesée d'iodure de potassium (un peu plus que la quantité théorique) dont le pouvoir réducteur vis-à-vis de l'anhydride arsénique est connu. Finalement, ils complètent avec une solution de 2 g. d'arséniate acide de potassium dans 20 cc. d'acide sulfurique au demi. Le volume est de 100 cc. environ ; on fait bouillir la solution jusqu'à réduction à 35 cc. environ. La réaction est finie. L'iode est exactement titré par de l'hyposulfite de sodium. Il faut refroidir, neutraliser par un alcali et alcaliniser fortement avec du bicarbonate de potassium. Ensuite, on ajoute de l'empois d'amidon et l'on titre l'anhydride arsénieux formé avec une solution d'iode normale. La quantité d'iode requise correspond à l'anhydride arsénieux ; la différence entre l'iode original sous forme d'io-

1. Hautefeuille, C. R., 68, 1554, 1869.

2. Gooch et Peirce, Z. anorg. Chem., 11, 249, 1895.

pure de potassium et cet iode trouvé correspond à l'iode libéré par l'acide sélénieux.

La réduction de l'anhydride sélénieux apparaît quantitative. Pour une quantité d'anhydride égale à 0 g. 1280 employée, il y a une différence de — 0 g. 003 ; pour 0 g. 1997, + 0 g. 0003 ; pour 0,3083, — 0,0002.

Peirce (1) a utilisé aussi l'iodure de potassium comme réducteur de l'acide sélénieux. On opère avec différentes solutions d'anhydride sélénieux qu'on additionne d'acide chlorhydrique. L'iodure de potassium y précipite du sélénium rouge et après 10 minutes d'ébullition lente, tout l'iode libre est parti et le sélénium est transformé en sa variété noire. On le recueille sur un filtre d'amiant, on le lave, puis on le sèche à 100° jusqu'à poids constant et on le pèse.

Les résultats sont très bons quand on a pris de petites quantités de sélénium, par exemple pour 0 g. 0355 de sélénium, il y a une différence de 0 g. 0001 ; mais pour une quantité supérieure comme 0 g. 3058 de sélénium, il y a + 0 g. 0437 de différence, même + 0 g. 0915. Le précipité dans ce dernier cas est mou et se lave mal, il semble retenir l'iode. En employant un excès d'iodure de potassium, l'iode est maintenu en solution dans l'iodure. On peut avoir ainsi de meilleurs résultats ; on contrôle d'une part en déterminant le sélénium par pesée, d'autre part en dosant l'iode libéré. En pesant le sélénium, on trouve des résultats trop forts ; avec la méthode volumétrique, les résultats sont trop faibles. Il n'y a pas de rapport entre les fautes des deux méthodes, et l'on ne peut ramener l'erreur à la présence d'iode retenu. L'excédent de poids peut être attribué à un peu d'iodure de potassium retenu dans la solution concentrée. En solution très diluée, l'iodure n'est plus retenu par le sélénium, et l'on a de bons résultats.

Donc, il faut employer une solution diluée à 400 cc., additionnée d'acide chlorhydrique et de 3 g. d'iodure de potassium (en excès). Dix à vingt minutes d'ébullition suffisent pour transformer le sélénium en forme noire et chasser l'iode. On sèche le précipité à poids constant à 100° et on le pèse.

1. Peirce, *Z. anorg. Chem.* 12, 409, 1896.

Norton (1) a obtenu des résultats semblables à ceux de Gooch et Reynolds. Il montre que l'erreur vient de ce que, à température ordinaire, dans ces conditions et avec une assez forte acidité, la réduction par l'iodure de potassium en présence d'iode libre n'est pas complète. En employant un grand excès d'iodure, la réduction est complète. Avec 3 à 10 g. d'iodure de potassium pour 0.048 à 0 g. 2 d'anhydride sélénieux, le résultat est meilleur. Mais pour 0 g. 26 d'anhydride sélénieux, l'erreur est de 0 g. 028. Sauf un, ses résultats sont trop faibles. La méthode est plus difficile lorsqu'il emploie de plus grandes quantités d'anhydride sélénieux, ainsi que le montrent les données numériques suivantes :

Anhydride sélénieux	Iodure de potassium	Volume	Acide chlorhydrique p.s. 1,12	Anhydride sélénieux trouvé	Erreur
0 g. 0553	10 g.	150 cc.	10 cc.	0 g. 0558	+ 0 g. 0005
0 g. 0574	5 g.	150 cc.	10 cc.	0 g. 0567	— 0 g. 0007
0 g. 0683	5 g.	150 cc.	10 cc.	0 g. 0683	+ 0 g. 0000
0 g. 0487	5 g.	150 cc.	10 cc.	0 g. 0484	— 0 g. 0003
0 g. 2617	10 g.	150 cc.	10 cc.	0 g. 2589	— 0 g. 0028

Récemment Shibata (2) montra que la difficulté du point final peut être évitée en employant du benzol et de l'empois d'amidon comme indicateur, mais ses résultats sont trop faibles. Il dit lui-même que son procédé est en accord avec celui de Gooch et Reynolds.

Plus tard, Schott, Swift, Don Jost (3) montrèrent que pour une acidité forte comme dans la méthode de Norton, la réduction est incomplète. Une partie de l'iode serait retenue par le sélénium colloïdal récent, si bien qu'il ne s'ensuit pas de réaction avec l'hyposulfite. On comprend l'adsorption de l'iode par le sélénium lorsqu'on pèse le précipité comme l'a fait Peirce. Les résultats sont trop forts.

Pellini et Pedrina (4), Beckmann et ses collaborateurs (5) ont

1. Norton, *Z. anorg. Chem.*, 20, 228, 1899.
2. Shibata, *J. Jap. Chem. Soc.*, 47, 200, 1927.
3. Schott, Swift, Don Jost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 721, 1928.
4. Pellini et Pedrina, *Rend. R. Acc. dei Lincei* (5), 17, (11), 78, 1908.
5. Beckmann et ses collaborateurs, *Z. anorg. Chem.*, 80, 221, 1913; 84, 97, 112, 1914.

étudié la combinaison d'iode et de sélénium qui se formerait dans ces conditions.

Klason et Mellquist (1) reprirent la réaction de Norris et Fay avec l'hyposulfite, mais ils trouvèrent de moins bons résultats qu'avec la méthode de réduction par l'acide iodhydrique. Ils employèrent cette dernière méthode pour la détermination du sélénium dans le soufre et dans les pyrites. Voici leur mode opératoire :

On dissout du sélénium transformé en acide sélénieux avec de l'eau, on le met dans un flacon et l'on étend la solution à 100-300 cc. D'après le volume on met 2 à 10 gouttes d'acide chlorhydrique exempt de chlore (P. S. 1,19). Ensuite, on chauffe au bain-marie et l'on déplace l'air au-dessus de la solution par du gaz carbonique. Puis on ajoute 2 à 5 g. d'iodure de potassium exempt d'iodate. On agite le flacon bouché par un coton, jusqu'à ce que l'iodure de potassium soit dissout. On refroidit dans un courant d'eau et on laisse une heure au repos à l'obscurité. On titre enfin l'iode libéré par la solution d'hyposulfite centinormale en présence d'empois d'amidon.

Berg et Teitelbaum (2) ont extrait l'iode par le sulfure de carbone avant de le titrer à l'hyposulfite. Ils opèrent dans un ballon avec une solution d'anhydride sélénieux de titre connu, diluent à 100 cc., acidulent avec 10 cc. d'acide chlorhydrique à 25 %, ajoutent 20 cc. de sulfure de carbone et une fois et demie la quantité théorique d'iodure de potassium en solution N/5. Ils agitent une minute et titrent l'iode avec une solution d'hyposulfite décinnormale. Pour des essais sur 0 g. 0922 de sélénium, ils obtiennent une différence de + 0,3 %.

Meyer et Garn (3) ont appliqué le dosage iodométrique à la détermination de très petites quantités de sélénium dans l'eau ou dans l'acide sulfurique concentré. Dans l'eau, ils peuvent aller jusqu'à une dilution de 1/20.000, et même jusqu'à 1/150.000 avec des précautions extrêmes. Dans l'acide sulfurique, la dilution extrême est de 1/50.000. L'iode libéré par la réaction :

1. Klason et Mellquist, *Z. angew. chem.*, 25 (1), 514, 1912.

2. Berg et Teitelbaum, *Chem. Ztg.*, 52, 142, 1928.

3. Meyer et Garn, *Z. anal. Chem.*, 53, 29, 1914.



est dosé colorimétriquement dans la solution acide d'acide sélénieux à laquelle on a ajouté de l'iodure de potassium. L'iode se dissout dans l'excès d'iodure en triiodure, en donnant une coloration jaune lorsque la solution est diluée, et jaune brun ou brun foncé si la solution est concentrée. La sensibilité de la réaction est si grande, que, pour les solutions concentrées, l'emploi du colorimètre est impossible, à cause de l'opacité de la solution. Les solutions contenant plus de 0 g. 05 % d'anhydride sélénieux ne peuvent être identifiées par colorimétrie, mais on fait une détermination titrimétrique avec une solution d'hyposulfite centinormale.

Quand la précipitation du sélénium se fait dans une solution d'électrolyte assez concentrée, le sélénium ne se sépare pas en sélénium colloïdal, mais en flocons rouges qui peuvent troubler beaucoup la recherche colorimétrique. Au contraire, le sélénium colloïdal dissous augmente l'intensité de la coloration de la solution et rend la réaction encore plus sensible. Pour avoir le sélénium en solution colloïdale, on doit ajouter à l'iodure de potassium un colloïde protecteur. On a obtenu de bons résultats avec quelques gouttes de gomme arabique.

Meyer et Garn ont opéré dans un colorimètre de Krüss avec des prismes de Lummer-Brodhun, à la lumière du jour. Les deux cylindres de verre étaient gradués en 100 mm.

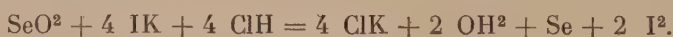
Ils se servent d'une solution de 25 g. d'iodure de potassium dans 25 cc. d'eau, faite extemporanément, car une solution ancienne se colore en jaune. L'action de l'acide sélénieux sur l'iodure de potassium est rapide et se fait seulement en solution suffisamment acide. Pour l'aciduler, on emploie de l'acide chlorhydrique à 5 %. L'acide nitrique et l'acide sulfurique de cette force conviennent aussi. Pour les dilutions de 1/20.000 on ajoute 0 cc. 5 d'acide chlorhydrique, et même de 1 à 3 cc. pour 100 cc. de solution.

L'air et la lumière n'agissent pas sur l'acide iodhydrique en solution très diluée. Pour que la réaction de l'anhydride sélénieux et de l'acide iodhydrique soit terminée, on attend 5 minutes avant de faire l'examen colorimétrique.

Meyer et Garn opéraient ainsi : Dans l'un des cylindres du colorimètre, ils mettent 5 cc. de la solution à essayer et dans l'autre, 5 cc. d'une solution de titre connu en sélénium. Ils emplissent à 70 cc. avec de l'eau distillée, ajoutent une goutte de gomme arabique et 5 cc. d'acide chlorhydrique à 5 %. Ils agitent et complètent à 99 cc., puis mettent 1 cc. de solution d'iodure de potassium et agitent énergiquement. Ils placent les tubes à l'abri de la lumière dans le colorimètre et observent les teintes après 5 minutes. L'erreur est assez forte pour les dilutions extrêmement grandes, car la coloration jaune est extraordinairement faible et il faut une grande pratique des yeux. Pour les essais ordinaires, la dernière dilution encore assez facilement appréciable est de 1/1.000.000.

L'agitation avec du benzène, du chloroforme ou du sulfure de carbone n'a pas conduit à des résultats utiles et l'empois d'amidon ne peut servir que qualitativement.

Perkins (1) a introduit de l'argent électrolytique dans la réaction de l'anhydride sélénieux sur l'iodure de potassium en solution acide, en agitant dans une atmosphère d'hydrogène. L'iode libéré se combine à l'argent pour donner de l'iodure d'argent. A la fin de la réaction, on pèse le résidu qui comprend l'argent, en excès, l'iodure d'argent, le sélénium. On a mis un poids d'argent bien déterminé, et l'augmentation de poids représente le poids de l'iode libre plus celui du sélénium réduit. Les résultats sont calculés d'après l'équation :



qui montre qu'une molécule d'anhydride sélénieux libère 4 atomes d'iode. Le poids du sélénium est 13,49 % de l'augmentation de poids.

Voici quelques chiffres donnés par Perkins :

Argent employé	Sélénium employé	Augmentation de poids	Sélénium trouvé	Erreur
2 g. 0133	0 g. 0050	0 g. 0365	0 g. 0049	→ 0 g. 0001
2 g. 5639	0 g. 0126	0 g. 0894	0 g. 0121	— 0 g. 0005
3 g. 0018	0 g. 0504	0 g. 3799	0 g. 0501	— 0 g. 0003

1. Perkins, *Z. anorg. Chem.*, 67, 361, 1910.

Losana (1) a dosé le sélénium par procédé iodométrique indirect. On chauffe la substance avec du fer pour donner un séléniure de fer qu'on attaque par de l'acide sulfurique à 40-50 %, dans un courant d'hydrogène. On reçoit l'hydrogène sélénié formé dans une solution d'acétate de zinc. Il se précipite du séléniure de zinc blanc. On l'additionne d'iode en excès et l'on agite. La réaction a lieu et du sélénium précipite en même temps qu'il se forme de l'iodure de zinc. On titre l'excès d'iode à l'hyposulfite.

Grabe et Petren (2) ont attaqué le sélénium à l'eau régale et, après élimination du chlore, l'ont titré par l'hyposulfite et l'iode.

Gooch et Evans (3) ont employé un procédé qui est plutôt une méthode de dosage d'acide séléinique. On transforme de l'anhydride séléineux purifié par sublimation, en acide séléinique, par du permanganate sulfurique [voir Gooch et Clemons (4)]. On réduit ensuite cet acide séléinique, par de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, en acide séléineux ; il se dégage du chlore que l'on distille et qu'on recueille dans une solution d'iodure de potassium. On titre l'iode libéré à l'hyposulfite. On calcule soit la quantité d'acide séléinique réduit, soit la quantité d'acide séléineux formé.

Gooch et Scoville (5) ont employé la même technique en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique.

En 1904, Gutbier, Metzner et Lohmann (6) étudièrent toutes les méthodes de dosage d'anhydride séléineux par réduction, qui existaient alors. Ils recommandèrent les réducteurs dans l'ordre suivant : hydrate et sels d'hydrazine, acide sulfureux, acide iodhydrique, acide hypophosphoreux, sulfites alcalins, sels d'hydroxylamine.

6° *Dosage par réduction avec le chlorure de titane trivalent.* — La réduction de l'anhydride séléineux par le trichlorure de titane a été observée d'abord par Monnier (7) qui remarqua que l'action

1. Losana, *Giorn. Ch. ind. apl.*, 4, 464, 1922.

2. Grabe et Petren, *Svensk*, 24, 128.

3. Gooch et Evans, *Z. anorg. Chem.*, 10, 253, 1895.

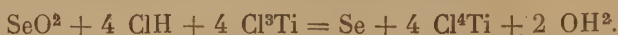
4. Gooch et Clemons, *Z. anorg. Chem.*, 9, 360, 1895.

5. Gooch et Scoville, *Z. anorg. Chem.*, 10, 256, 1895.

6. Gutbier, Metzner et Lohmann, *Z. anorg. Chem.*, 41, 291, 1904.

7. Monnier, *Ann. chim. anal. appl.*, 20, 1, 1915.

de ce réducteur produit à froid, sur l'acide sélénieux en solution, un dépôt rouge de sélénium, la réaction étant :



Moser et Prinz (1) ont utilisé cette méthode pour doser volumétriquement le sélénium. L'indicateur dont ils se servaient était le bleu de méthylène. Ils faisaient la réduction en milieu chlorhydrique concentré et en chauffant à l'ébullition dans un courant de gaz carbonique. Ils titraient l'excès de chlorure de titane par du chlorure ferrique. Mais ils ont obtenu des résultats trop élevés, dus à la réduction du sélénium en hydrogène sélénié.

Willard et Fenwick (2) ont basé sur le même principe une méthode d'évaluation potentiométrique du sélénium en présence du tellure, du fer et du cuivre. La réduction de l'acide sélénieux se fait au moyen du sulfate titaneux en solution chlorhydrique froide à 40 % d'acide chlorhydrique, et saturée en chlorure de sodium. Il faut un courant de gaz carbonique pendant la titration. La solution de sulfate de titane est étalonnée par une solution de sulfate ferrique. Le sélénium étant rapidement réduit, ce procédé permet en même temps la séparation du tellure, du fer et du cuivre, car le sélénium se sépare le premier. La présence d'une quantité modérée d'acide sulfurique ne gêne pas.

Tomicek (3) a précisé les meilleures conditions pour faire un bon dosage potentiométrique. L'opération se fait entre 70 et 80°, dans un milieu sulfurique contenant 10 % d'acide chlorhydrique, et en présence de chlorure de sodium. Le dosage est possible en milieu tartrique. Les sels cuivriques et ferriques troublent l'opération, car ils sont réduits par l'anhydride sélénieux.

II. — Dosage de l'anhydride sélénieux par précipitation de séléniure d'argent.

Senderens (4) a montré que les solutions bouillantes de nitrate d'argent sont décomposées facilement par le sélénium. Les solutions diluées ou concentrées sont réduites.

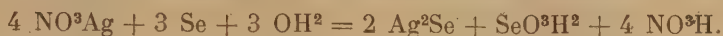
1. Moser et Prinz, *Z. anal. Chem.*, 57, 277, 1918.

2. Willard et Fenwick, *J. Amer. chem. Soc.*, 45, 933, 1923.

3. Tomicek, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 43, 784, 1924.

4. Senderens, *C. R.* 104, 175, 1887.

Friedrich (1) a établi une détermination volumétrique du sélénium basée sur ce principe. La réaction est la suivante :



Il prépare le sélénium pur à partir d'anhydride sélénieux pur, réduit par l'anhydride sulfureux en solution chlorhydrique.

La réaction du nitrate d'argent sur le sélénium se fait en liqueur ammoniacale. On lave le séléniure d'argent formé avec de l'eau chaude ammoniacale, puis on le dissout dans de l'acide nitrique ; on détermine l'argent par la méthode de Charpentier Volhard. L'acide sélénieux ne gêne seulement que lorsqu'il manque un excès correspondant d'acide nitrique et qu'il se sépare du sélénite d'argent.

Pour avoir une bonne réaction, le sélénium doit être en poudre fine. La réduction est plus complète et rapide en milieu ammoniacal qu'en milieu neutre. Il faut maintenir cinq minutes à l'ébullition la solution ammoniacale. Un gros excès de nitrate d'argent est nécessaire.

III. — Dosage de l'anhydride sélénieux par oxydation au moyen du permanganate de potassium.

Gooch et Clemons (2) ont dosé le sélénium en oxydant, par le permanganate de potassium en milieu acide, de l'anhydride sélénieux qu'ils préparent eux-mêmes. Ils appliquent une réaction faite par Brauner avec l'acide tellureux, aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline.

Pour préparer de l'acide sélénieux pur, ils dissolvent du sélénium dans de l'acide nitrique, évaporent l'acide nitrique, traitent par la baryte pour enlever l'acide séléinique, évaporent et subliment.

Ils opèrent ainsi le dosage :

On dissout l'anhydride sélénieux dans 100 cc. d'eau additionnée de 10 cc. d'acide sulfurique au demi. Puis, on ajoute une solution de permanganate décimormale jusqu'à ce que l'on ait la

1. Friedrich, *Z. angew. Chem.*, 15 852, 1902.

2. Gooch et Clemons, *Z. anorg. Chem.*, 9, 360, 1895.

coloration brune de l'hydroxyde séparé pendant l'oxydation. On décolore l'excès de permanganate et l'hydroxyde par de l'acide oxalique titré, dont on dose l'excès à 80° avec du permanganate. Le volume devient de 250 à 300 cc. à la fin du titrage, amenant le titre de l'acide à 1-2 %, alors qu'il était de 5 % au début. L'addition de la première goutte de permanganate à la solution acide d'anhydride sélénieux donne d'abord une coloration rouge qui disparaît. En continuant à ajouter du permanganate, la solution incolore jaunit, puis brunit et il se précipite du bioxyde de manganèse. Le point de précipitation du bioxyde de manganèse dépend de la concentration de l'acide et de la température.

Dans ces conditions, voici quelques résultats trouvés par Gooch et Clemons :

Anhydride sélénieux	Oxygène correspondant au permanganate	Oxygène correspondant à l'acide oxalique	Anhydride sélénieux trouvé	Différence
0 g. 1000	0 g. 03026	0 g. 01571	0 g. 1010	+ 0 g. 001
0 g. 1997	0 g. 05219	0 g. 02318	0 g. 2014	+ 0 g. 0017
0 g. 5197	0 g. 14105	0 g. 06541	0 g. 5252	+ 0 g. 0055

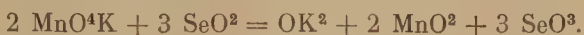
Il y a une perte de permanganate par action sur le sulfate de manganèse avec précipitation du bioxyde, ce qui amène un retard de la coloration. La détermination de l'acide oxalique doit être faite à la fin à basse température pour atténuer l'action du permanganate sur le sulfate de manganèse.

Les dosages effectués en tenant compte de ces données ont eu de bons résultats. L'oxydation est faite à 70° au début et à 50° à la fin ; la coloration doit rester constante quelques minutes. La solution d'anhydride sélénieux contient au plus 5 % d'acide sulfurique. On met un excès de permanganate, puis de l'acide oxalique qu'on titre en retour à 50°-60°.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Anhydride sélénieux employé	Anhydride sélénieux trouvé	Erreur
0 g. 1000	0 g. 1001	+ 0 g. 0001
0 g. 1000	0 g. 1007	+ 0 g. 0007
0 g. 2000	0 g. 1994	- 0 g. 0006
0 g. 2038	0 g. 2028	- 0 g. 0010

Marino (1) a déterminé l'acide sélénieux par le permanganate de potassium en solution alcaline :



Il prépare ainsi une solution alcaline de permanganate N/5 : On dissout 6 g. de permanganate de potassium dans 800 cc. d'eau, on ajoute 40 g. de carbonate de potassium, 0 g. 4 de potasse et l'on étend à 1000 cc. On titre par de l'acide oxalique N/5.

Solution d'acide oxalique N/5 : dissoudre 12 g. 6 d'acide oxalique cristallisé $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2 \text{ OH}^2$ dans de l'eau et ajouter 36 g. d'acide sulfurique, dilué dans un volume triple d'eau. L'acide sulfurique sert à neutraliser l'alcali contenu dans la solution de permanganate. On porte le volume à un litre.

Pour la détermination de l'anhydride sélénieux en solution aqueuse, on ajoute de la soude jusqu'à réaction alcaline, puis du permanganate jusqu'à coloration rose violet. On porte à l'ébullition le liquide alcalin pour faciliter la séparation du bioxyde de manganèse et pour avoir un indice de l'excès de permanganate, puis on continue à ajouter du permanganate jusqu'à ce que la coloration violette dure quatre à cinq minutes. On refroidit la solution, on acidule avec l'acide sulfurique dilué au tiers, puis on met un excès d'acide oxalique pour dissoudre tout le bioxyde de manganèse. On porte la solution à 80°-90° et l'on dose l'excès d'acide oxalique avec du permanganate.

Schrenk et Browning (2) ont oxydé aussi l'anhydride sélénieux par le permanganate, mais en solution acide. Ils titrent l'excès de permanganate par une solution de sulfate ferreux. Mais il y a deux difficultés dans ces manipulations : le permanganate réagit sur l'acide chlorhydrique ou les chlorures présents ; le bioxyde de manganèse qui précipite est réduit très lentement par le sulfate ferreux. L'addition de phosphate disodique, tant qu'elle n'altère pas la concentration de l'acide, prévient la précipitation du bioxyde de manganèse.

Schrenk et Browning ont opéré sur 0 g. 14 à 0 g. 20 d'anhy-

1. Marino, *Gazz. Chim. ital.*, 40, 210, 1910.

2. Schrenk et Browning, *J. Amer. chem. soc.*, 48, 2550, 1926.

dride sélénieux qu'ils dissolvent dans 25 cc. d'acide sulfurique à 40 %. On additionne la solution diluée à 150 cc. de 12 g. de phosphate disodique. On ajoute la solution titrée de permanganate avec un excès de 10 cc. environ, on laisse 10 à 30 minutes en repos, puis on titre l'excès de permanganate avec du sulfate ferreux.

Congdon et Bray (1), après une étude critique des méthodes de dosage du sélénium, ont indiqué que le meilleur procédé de dosage du sélénium est l'oxydation par le permanganate. Ils ont employé la méthode de Marino à laquelle ils font subir une modification à cause du bioxyde de manganèse qui trouble le point final du dosage. Congdon et Bray ont opéré ainsi : On fait une solution approximativement N/5 en dissolvant 6 g. de permanganate de potassium dans de l'eau. On filtre et l'on dilue à 1000 cc. D'autre part, on fait une solution N/5 d'acide oxalique contenant 12 g. 6 d'acide oxalique et 36 g. d'acide sulfurique au tiers, dans 1 litre d'eau.

On prend quelques centimètres cubes de la solution d'anhydride sélénieux, on l'acidifie par 10 cc. d'acide sulfurique (P. S. 1,2). (L'acide nitrique donne d'aussi bons résultats, mais pas l'acide chlorhydrique). A la solution bouillante d'acide sélénieux, on ajoute un léger excès de permanganate. On filtre le bioxyde de manganèse et l'on ajoute à la solution un certain volume de solution titrée d'acide oxalique. La solution devenue incolore est ensuite ramenée au rose par le permanganate.

Il faut ajouter seulement une ou deux gouttes d'excès de permanganate avant de filtrer le bioxyde de manganèse, parce que si l'on en met trop, il y a des pertes par filtration.

Littmann (2) détermina la quantité de sélénium contenue dans l'acide sulfurique industriel en oxydant le produit brut par de l'acide nitrique, au bain-marie, jusqu'à complète dissolution du sélénium. L'arsenic, le fer, l'anhydride sulfureux sont oxydés aussi. Le sélénium donne de l'anhydride sélénieux.

Littmann titre la solution sulfonitrique avec du permanganate décinormal. On enlève l'excès par de l'acide oxalique décinormal.

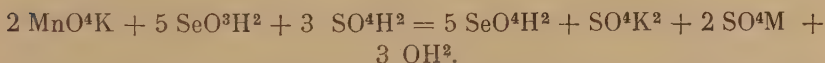
1. Congdon et Bray, *Chem. News*, 128, 266, 1924.

2. Littmann, *Z. angew. Chem.* 19, 1081, 1906.

L'anhydride sélénieux se transforme quantitativement en anhydride sélénique. La méthode donne de meilleurs résultats que celle de Gooch et Clemons.

Littmann (1) a utilisé le procédé au permanganate sulfurique pour séparer le sélénium du tellure. Le permanganate oxyde les deux éléments simultanément. On dose d'autre part le tellure avec du bichromate de potassium. La quantité de sélénium s'obtient ainsi par différence.

D'après Littmann, 2 MnO^4K oxydent 5 SeO^2 et non 3 SeO^2 , comme dans la méthode de Marino modifiée. La réaction est la suivante :



Pour vérifier le dosage du sélénium, Littmann fait un dosage iodométrique au moyen d'iodure de potassium en milieu sulfurique et pèse le sélénium ou titre l'iode à l'hyposulfite.

IV. — Décomposition de l'acide complexe sulfocyanhydrique sélénique $[(\text{SCN})^2 \text{SeO}^3] \text{H}^4$.

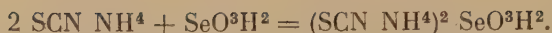
Iwanow (2) a trouvé que lorsqu'on mélange des solutions de sulfocyanure d'ammonium et d'acide sélénieux, on obtient un liquide jaune-rouge. Par le repos, il se produit un précipité rouge sombre dans lequel se sépare du sélénium rouge. La chaleur accélère la décomposition. Lorsqu'on opère à froid et que l'on fait agir un acide (nitrique, sulfurique, phosphorique, ou mieux chlorhydrique), il ne se précipite pas de sélénium métallique, mais il se forme un précipité cristallin volumineux qui occupe tout le liquide. C'est l'acide complexe sulfocyanhydrique sélénique. La réaction :



s'accomplit en deux stades :

1. Littmann, *Chem. Ztg.*, 51, 323, 1927.

2. Iwanow, *Chem. Ztg.*, 32, 468, 1908.

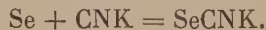


Le sel formé tout d'abord est décomposé en acide sulfocyanhydrique sélénique par les acides. Cet acide est instable. La chaleur, l'eau, l'alcool, la glycérine, les acides et les alcalis le décomposent en donnant du sélénium rouge.

Pratiquement, on dilue la solution à analyser renfermant environ 0 g. 1 à 0 g. 4 de sélénium à 600 cc. avec de l'eau, on l'additionne de 25 cc. de solution de sulfocyanure au 1/5, puis, après repos, on ajoute 150 cc. d'acide chlorhydrique à 25 %. On chauffe pendant 12 heures au bain-marie et on laisse au repos une nuit. On filtre ensuite le sélénium, on lave à l'eau chaude, on sèche à 105° et l'on pèse. Lorsque le sélénium est souillé de soufre, on traite par l'eau régale, et le sélénium peut être précipité de la même manière, ou bien on détermine l'acide sulfurique avec du chlorure de baryum ; on calcule le soufre et on l'enlève du poids du filtre.

V. — Titrage par formation de sélénocyanure.

D'après Benesch (1) on peut titrer le sélénium à l'état amorphe, car il se dissout complètement à froid dans une solution saturée à froid de sulfure de sodium en donnant une solution rouge. La solution est colloïdale. On titre quantitativement le sélénium de cette solution par du cyanure de potassium :



Au point final, la coloration obtenue est jaune clair.

On obtient le sélénium à l'état amorphe par précipitation en milieu acide au moyen de bisulfite de sodium. Les métaux qui précipitent aussi ne gênent pas, car ils ne sont pas solubles dans le sulfure de sodium. On lave le précipité jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'acide, et on le dissout ensuite avec quelques gouttes de sulfure de sodium, puis on lave avec du sulfure de sodium, et enfin

[1. Benesch, *Chem. Ztg.*, 52, 878, 1928.]

avec de l'eau. En général, on met le filtre sur lequel on recueille le précipité, dans un ballon et l'on agite avec le sulfure de sodium. Ensuite, on titre sans indicateur. L'intensité de la coloration dépend de la quantité de sélénium dissoute dans le sulfure et de la concentration du sulfure.

VI. — Dosage électrométrique.

Nous avons déjà vu, à propos du dosage par réduction avec les sels de titane, que Willard et Fenwick (1) ont titré électrométriquement le sélénium en présence de tellure, de fer et de cuivre. La réduction de l'acide sélénieux en sélénium est effectuée en solution chlorhydrique froide, saturée de chlorure de sodium, par du sulfate de titane trivalent.

Someya (2) a dosé le sélénium par réduction potentiométrique en présence de tellure et d'or. Il remplace les réducteurs forts comme le sulfate de titane, le chlorure de chrome et le chlorure d'étain, par l'iodure de potassium, réducteur faible et relativement stable à l'air.

L'anhydride sélénieux peut être dosé potentiométriquement et directement par l'hyposulfite de sodium. La méthode est applicable pour un mélange d'or et de tellure. Someya détermine aussi l'anhydride sélénieux avec de bons résultats, par dosage alcalimétrique à l'aide de potasse et d'une électrode de quinhidrone.

VII. — Dosage électrolytique.

Jilek et Lukas (3) ont proposé une séparation électrolytique rapide du sélénium en l'entraînant avec du cuivre ou du bismuth. La méthode est la suivante : On dissout la substance contenant du sélénium (pas plus de 5 milligrammes) dans 3 cc. d'acide nitrique, puis on ajoute une solution de 3 g. 5 d'acide tartrique neu-

1. Willard et Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 933, 1923.

2. Someya, *Z. Anorg. Chem.*, 187, 337, 1930.

3. Jilek et Lukas, *Chemike Listy*, 20, 576, 1927.

tralisée par de la soude à 20 %, puis une solution de nitrate de cuivre de titre connu. On doit mettre en moyenne un équivalent de cuivre pour un de sélénium. Le volume total est de 120-150 cc. On électrolyse à température ordinaire sous 2 à 2,2 volts avec quelques ampères heures. On opère dans une capsule et avec une anode tournante. On lave le précipité à l'eau sans interrompre le courant, puis à l'alcool et l'on sèche à 100°. Connaissant la quantité exacte de cuivre employée, on en déduit le poids de sélénium en enlevant le poids de cuivre du poids total.

Le tartrate de sodium peut être remplacé par le citrate de potassium. Lorsqu'on électrolyse en présence du bismuth, on opère de même, mais on met pour 0 g. 1 de substance sélénieuse, 3 équivalents de bismuth contre un de sélénium. On dissout dans 3 à 5 cc. d'acide nitrique, on additionne d'eau et de 3 g. 5 à 5 g. 5 d'acide tartrique neutralisé par de la soude à 20 %.

Müller (1) a étudié la tension de dépôt du sélénium à partir de ses acides oxygénés. La séparation électrolytique du sélénium et du tellure n'a pu être réalisée, ni en présence de sulfate de cuivre, ni en présence de chromate de potassium.

VIII. — Dosage alcalimétrique de l'anhydride sélénieux.

Rosenheim et Krause (2) ont déterminé alcalimétriquement l'acide sélénieux à cause de sa haute constante de dissociation. La concentration en ions hydrogène est déterminée d'après Sorensen. Pour une concentration en ions hydrogène de l'ordre de grandeur de 10^{-5} on prend le paranitrophénol comme indicateur. Pour 10^{-12} , on prend la thymolphthaléine. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

1. Müller, *Z. physik. Chem.*, 100, 346, 1923.

2. Rosenheim et Krause, *Z. anorg. Chem.*, 118, 180, 1921.

DEUXIÈME PARTIE

Recherches expérimentales.

La deuxième partie de notre travail comprend tout d'abord la détermination de la sensibilité des principales réactions caractéristiques du sélénium. Ces réactions nous ont permis ensuite de rechercher le sélénium dans des produits susceptibles d'en contenir. En dernier lieu, nous exposons quelques procédés de dosages du sélénium.

A. — SENSIBILITÉ DES RÉACTIONS DU SÉLÉNIUM

Nous avons eu à rechercher le sélénium dans certains produits tels que les sulfates et les corps pour la fabrication desquels on se sert d'acide sulfurique. Le sélénium qui y est présent comme impureté peut l'être sous forme de sélénites ou de séléniates. Nous avons donc étudié la sensibilité des réactions de l'acide sélénieux de l'acide séléinique et des séléniates.

a) PRÉPARATION D'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX PUR

Pour effectuer les réactions et les dosages du sélénium, nous avons employé de l'anhydride sélénieux très pur, préparé et purifié par nous dans les conditions suivantes :

Utilisant du sélénium commercial brut, nous l'avons attaqué par l'acide nitrique. Après évaporation de l'excès de cet acide, le produit résiduaire a été mis en solution dans l'eau et cette liqueur a été soumise à l'action d'un courant de gaz sulfureux. Le sélénium recueilli a été lavé avec soin, puis séché dans le vide. Le traitement a été renouvelé par dissolution dans l'acide nitrique, puis nouvelle précipitation par le gaz sulfureux. Le sélénium déjà très pur ainsi obtenu a été de nouveau soumis à l'action de l'acide nitrique, et l'excès ayant été évaporé, nous disposions d'anhydride sélénieux dont la purification a été achevée par sublimation au bain de sable répétée deux fois. Le produit constitue des aiguilles

brillantes, parfaitement limpides et transparentes, très solubles dans l'eau en donnant immédiatement une solution incolore, rougissant d'ailleurs lentement à l'air par suite de l'action de la lumière.

Jannasch et Müller (1) ont indiqué que l'anhydride sélénieux dont ils se servaient, perdait 0,40 % de son poids à 100°, mais ils n'ont pas dit comment ils opéraient pour le dessécher.

Nous avons fait plusieurs tentatives pour enlever l'humidité de notre produit. Une première fois, nous avons mis 2 g. 0841 dans un cristalliseur, à l'étuve à 110°, pendant vingt minutes. Quand nous avons retiré le cristalliseur de l'étuve, le produit avait légèrement rougi et il avait perdu 3,4 % de son poids. Nous avons pensé que c'était la lumière qui l'avait partiellement décomposé en libérant du sélénium rouge. Nous avons à nouveau mis à l'étuve une autre prise d'essai de 1 g. 8399, en enveloppant le cristalliseur dans un papier noir. Pour éviter toute trace de lumière, nous l'avons placé à l'étuve la nuit. Le lendemain, notre produit avait rougi et perdu 3 % de son poids.

Puisque ce n'était pas la lumière qui avait réduit l'anhydride sélénieux, nous avons pensé à la possibilité que d'autres produits, dans l'étuve, aient dégagé des gaz réducteurs. Nous avons donc mis de l'anhydride sélénieux dans une étuve où il était seul et où la température atteignait seulement 80°, le cristalliseur étant toujours enveloppé dans du papier noir. Après 5 heures à 80°, le produit, qui est encore blanc, a perdu 2,8 % de son poids. Cette perte est donc bien due à l'humidité. Nous avons ensuite remis l'échantillon à l'étuve. Au bout de la deuxième journée, le produit a rougi et l'on percevait une légère odeur alliée quand on enlevait le papier entourant le cristalliseur. La perte de poids était très faible, de 0 g. 0005 contre 0 g. 0189 le premier jour.

Nous avons étudié la façon dont se comporte l'anhydride sélénieux à l'étuve. Pendant six jours après le départ de l'humidité, la perte de poids est d'environ 5/10 de milligramme par jour. Nous avons continué à chauffer cet échantillon pendant 6 jours encore, mais le poids n'a plus varié.

1. Jannasch et Müller, *Ber.* 31, 2393, 1898.

Voici un tableau des résultats obtenus :

		Perte	
		Totale	Partielle
Poids initial d'anhydride sélénieux.	0 g. 6562		
Poids après le premier jour	0 g. 6373	0 g. 0189	0 g. 0189
Poids après le deuxième jour	0 g. 6368	0 g. 0194	0 g. 0005
Poids après le troisième jour	0 g. 6364	0 g. 0198	0 g. 0004
Poids après le quatrième jour	0 g. 6359	0 g. 0203	0 g. 0005
Poids après le cinquième jour	0 g. 6355	0 g. 0207	0 g. 0004
Poids après le sixième jour	0 g. 6348	0 g. 0214	0 g. 0007

L'étuve employée est chauffée au gaz. En opérant dans une étuve chauffée électriquement à 80°, l'anhydride sélénieux a rougi après quelques heures et a perdu 3,4 % de poids. Le phénomène se poursuit comme dans l'étuve à gaz.

Il semble, d'après ces résultats, que l'anhydride sélénieux employé contenait une petite quantité d'eau qu'il a perdue complètement après quelques heures de séjour à l'étuve à 80°.

b) SENSIBILITÉ DE QUELQUES RÉACTIONS DE L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX

Afin de pouvoir caractériser le sélénium, nous avons eu besoin d'étudier plus particulièrement quelques-unes des réactions indiquées dans la bibliographie. Nous avons établi la sensibilité des réactions les plus caractéristiques : réactions de réduction par l'anhydride sulfureux, l'acide hydrosulfureux, l'acide sulfhydrique, le chlorure stanneux, le sulfate d'hydrazine, la thiourée, la thio-sinamine, le sulfate ferreux ; puis réactions colorées avec la codéine et la morphine.

Pour étudier ces réactions, nous avons fait des solutions d'anhydride sélénieux à 1 %, à 0,1 %, à 0,01 % à 0,001 %, à 0,0001 %, à 0,00001 %, et nous avons expérimenté sur 1 cc. de solution pour chaque essai.

I. — Réaction avec l'anhydride sulfureux.

L'anhydride sulfureux que nous employons vient de l'action d'un acide sur une solution de bisulfite de sodium contenant 1 g. 144 de bisulfite de sodium par centimètre cube. Nous utilisons comme acide, de l'acide sulfurique pur, et nous faisons agir ces réactifs dans le tube même contenant la solution sélénieuse.

Nous faisons la réaction avec 1 cc. de la solution sélénieuse que nous mettons dans un tube à essai. Nous nous servons de la plus petite quantité possible de réactif, en commençant par une goutte d'acide sulfurique pour une goutte de solution de bisulfite de sodium.

Nous employons ensuite des quantités croissantes d'acide sulfurique et de bisulfite de sodium, et nous remarquons qu'en utilisant dix gouttes d'acide sulfurique, la réduction du sélénium se fait beaucoup plus rapidement que lorsqu'on met seulement une goutte d'acide. Si l'on met plus d'une goutte de bisulfite de sodium, on n'a pas une meilleure réduction de l'anhydride sélénieux.

Avec les solutions les plus diluées qui sont encore influencées par l'anhydride sulfureux (0,01 % et 0,001 % d'anhydride sélénieux), nous avons essayé aussi la réaction en évaporant la solution sélénieuse dans une petite capsule pour en diminuer le volume et faciliter l'action de l'anhydride sulfureux. La solution se concentre et, après l'addition des réactifs, nous percevons presque immédiatement la coloration due au sélénium précipité.

Nous avons réuni dans ces tableaux les résultats des différents essais effectués.

RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX PAR L'ANHYDRIDE SULFUREUX.
INFLUENCE DE LA PROPORTION D'ACIDE SULFURIQUE.

Tableau I.

Solution titrant 1 % en anhydride sélénieux	Acide sulfurique pur concentré	Bisulfite de sodium solution à 1 g. 4 dans 1 cc.	Résultats
1 cc.	I gte	I gte	{ Coloration jaune après 4 se- condes, puis peu à peu rouge; précipité rouge a- près une minute.
1 —	II —	I —	{ Coloration jaune après 2 se- condes, puis rouge, et pré- cipité rouge, le tout en une minute environ.
1 —	III —	I —	{ Coloration jaune immédiate, qui s'accroît, et précipité rouge.
1 —	IV —	I —	{ Coloration jaune orangé, puis précipité rouge.
1 —	V —	I —	{ Coloration orangée plus fon- cée, et précipité rouge.
1 —	VI —	I —	{ Coloration rouge, puis pré- cipité.
1 —	VII —	I —	{ Coloration et louche rouge, puis précipité.
1 —	VIII —	I —	{ Coloration et trouble rouge, puis précipité.
1 —	IX —	I —	{ Précipité rouge qui devient de plus en plus rouge.
1 —	X —	I —	{ Précipité rouge immédiat et abondant avec liqueur bien limpide.

Tableau II.

Solution titrant 0,1 % en anhydride sélénieux	Acide sulfurique pur concentré	Bisulfite de sodium : solution à 1 g. 4 dans 1 cc.	Résultats
1 cc.	I gte	I gte	Aucune coloration.
1 —	II —	I —	{ Coloration à peine jaune au bout de quelques secondes. Ne varie pas.
1 —	IV —	I —	{ Coloration orange après 2 ou 3 secondes. Se trouble ra- pidement en rougissant. Lé- ger précipité.
1 —	V —	I —	{ Identique. Coloration et pré- cipité s'accroissent.
1 —	X —	I —	{ Trouble rouge presque im- médiat. Précipité rouge.
1 —	XX —	I —	{ Le trouble n'apparaît pas plus vite. Mais le précipité est beaucoup plus foncé que dans les autres tubes, après 5 minutes.

Tableau III.

Solution titrant 0,01 % en anhydride sélénieux	Acide sulfurique pur concentré	Bisulfite de sodium ; solution à 1 g. 4 dans 1 cc.	
1 cc.	I gte	I gte	Rien.
1 —	VII —	I —	{ Faible coloration jaune au bout de quelques minutes. Plus accentuée le lende- main.
1 —	X —	I —	{ Coloration jaune rosé au bout de quelques minutes. Ac- centuée le lendemain et lé- gèrement opalescente.
1 —	XX —	I —	id.

Pour la solution titrant 0,001 % en anhydride sélénieux, nous prenons 1 cc. que nous additionnons de vingt gouttes d'acide sulfurique, et d'une goutte de bisulfite de sodium. Il se fait une coloration jaune pâle à peine sensible et il faut une grande habitude pour l'apprécier. On peut la voir par comparaison avec une solution qui ne contient pas de sélénium. Mais lorsqu'il s'agit de conclure sur la présence de sélénium dans un produit et que l'on trouve seulement une coloration jaune pâle comme celle-ci, on ne peut pas être sûr que c'est bien du sélénium si l'on n'a pas eu d'autres réactions qui permettent de l'affirmer.

La solution à 0,0001 % en anhydride sélénieux ne réagit plus.

D'après les résultats transcrits dans ces différents tableaux, nous voyons qu'il faut une très forte acidité dans la solution pour avoir une bonne précipitation du sélénium par le bisulfite, puisque les meilleurs résultats sont obtenus pour une solution contenant dix gouttes d'acide sulfurique concentré pour 1 cc. de solution sélénieuse. On peut employer aussi l'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique. Nous ne pouvons pas utiliser l'acide nitrique dans ces réactions, puisqu'il dissout le sélénium.

II. — Réaction avec l'acide hydrosulfureux.

L'hydrosulfite de sodium traité par l'acide sulfurique ou chlorhydrique libère de l'acide hydrosulfureux qui réduit l'acide sélénieux en précipitant du sélénium rouge.

Nous additionnons 1 cc. de chaque solution sélénieuse de 0 g. 02 d'hydrosulfite de sodium et de deux gouttes d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique concentré, et nous obtenons les résultats suivants :

Titre de la solution en anhydride sélénieux	Résultats
1 %	Précipité rouge, pas très abondant.
0,1 %	Précipité rouge pâle.
0,01 %	Précipité rose opalescent.
0,001 %	Coloration à peine rosée.
0,0001 %	Aucune réaction.

III. — Réaction avec l'acide sulfhydrique.

La réaction de l'acide sulfhydrique présente un intérêt particulier en raison du fait qu'elle est utilisée par le Codex français pour la recherche du sélénium dans certains réactifs (acide chlorhydrique officinal). On sait que dans une solution d'acide sélénieux, acidulée par un acide minéral (acide sulfurique ou acide chlorhydrique), l'acide sulfhydrique donne un précipité jaune citron à froid ou jaune orangé à chaud. Ce précipité, soluble dans le sulfure d'ammonium, est un mélange de soufre et de sélénium très divisés.

Pour déterminer la sensibilité de cette réaction, nous avons employé 1 cc. de chacune des solutions sélénieuses, auquel nous avons ajouté une goutte d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique (des essais faits avec 5 gouttes d'acide, n'ont pas fourni des résultats différents). Dans la solution, nous avons fait passer un courant de gaz sulfhydrique, soit à froid, soit après avoir chauffé à la température d'ébullition. Nous avons rassemblé dans ce tableau les résultats que nous avons obtenus :

Titre de la solution en anhydride sélénieux	Résultats
1 %	Abondant précipité jaune citron à froid, jaune orangé à chaud.
0,1 %	Précipité jaune citron à froid, jaune orangé à chaud, un peu moins abondant.
0,01 %	Précipité très ténu, jaune à froid, orangé à chaud.
0,001 %	Opalescence jaune clair à froid, un peu plus foncée à chaud.
0,0001 %	Aucune réaction.

Cette réaction est donc très sensible, mais elle présente l'inconvénient de ne pas être spécifique du sélénium. Il est toutefois évident que cette réaction étant négative, l'absence de sélénium peut être affirmée.

IV. — Réaction avec le chlorure stanneux.

En raison de son caractère réducteur, le chlorure stanneux précipite du sélénium rouge à partir des solutions chlorhydriques ou sulfuriques d'acide sélénieux.

Cette réaction, comme la précédente, est préconisée par le Codex français pour la recherche du sélénium dans certains produits chimiques (acide chlorhydrique). Les essais que nous avons entrepris pour déterminer la sensibilité de cette réaction nous ont montré qu'elle était encore nettement positive lorsqu'elle est appliquée à une solution titrant 0,001 % en anhydride sélénieux.

V. — Réaction avec le sulfate d'hydrazine.

Nous avons vu dans la bibliographie que le sulfate d'hydrazine réduit l'acide sélénieux en solution légèrement acide. Afin d'étudier la sensibilité de cette réaction, nous nous servons d'une solution de sulfate d'hydrazine à 25 % en poids. Pour aciduler la solution sélénieuse, nous prenons de l'acide sulfurique concentré et pur, ou de l'acide chlorhydrique.

Nous avons essayé quelle était la quantité d'acide qu'il était avantageux d'employer, et nous avons vu qu'une goutte d'acide suffisait pour obtenir une bonne précipitation. A froid, l'hydrazine ne réduit pas l'acide sélénieux, il faut opérer à la température du bain-marie. Une seule goutte de la solution de sulfate d'hydrazine est nécessaire pour la réduction.

Voici, résumés dans ce tableau, les résultats que nous avons obtenus en opérant de la façon suivante : Nous mettons dans un tube à essai 1 cc. de la solution sélénieuse, une goutte d'acide sulfurique pur et concentré et une goutte de solution de sulfate d'hydrazine à 25 % en poids. Nous portons le tube au bain-marie bouillant, pendant une minute, et nous obtenons pour les différentes concentrations en anhydride sélénieux :

**Titre de la solution
en anhydride sélénieux**

Résultats

1 %	Précipité rouge, abondant, cailleboté.
0,1 %	Précipité rouge, peu abondant, grains très fins.
0,01 %	Précipité rouge très ténu, à peine visible.
0,001 %	Liqueur rose pâle.
0,0001 %	Aucune réaction.

VI. — Réaction avec la thiourée.

La thiourée réduit l'acide sélénieux en solution très faiblement acide et à froid. Nous avons employé encore ici 1 cc. de chaque solution sélénieuse que nous acidulons par une goutte d'acide sulfurique concentré et pur, ou d'acide chlorhydrique concentré et pur. Pour la solution à 1 %, la réduction a même lieu sans addition d'acide. Nous opérons avec 0 g. 02 de thiourée pour chaque essai.

Voici les résultats obtenus :

**Titre de la solution
en anhydride sélénieux**

Résultats

1 %	Précipité rouge, assez abondant, commence sur le fragment de thiourée.
0,1 %	Précipité rouge, un peu moins abondant que le précédent.
0,01 %	Précipité rouge, à peine visible.
0,001 %	Coloration rose opalescente, à peine sensible.
0,0001 %	Aucune réaction.

VII. — Réaction avec la thiosinamine.

La thiosinamine, ou allylthiourée, est aussi un réducteur employé pour caractériser le sélénium, mais nous avons constaté que son pouvoir réducteur est plus faible que celui de la thiourée.

Nous opérons à froid, sur 1 cc. de solution sélénieuse, acidulée par une goutte seulement d'acide sulfurique ou chlorhydrique. L'addition de 0 g. 02 de thiosinamine provoque l'apparition du précipité rouge caractéristique du sélénium.

Voici un tableau indiquant les résultats de nos essais.

Titre de la solution en anhydride sélénieux	Résultats
1 %	Précipité orange foncé.
0,1 %	Précipité orange, moins abondant.
0,01 %	Précipité orange très ténu, donnant seulement une teinte rose opalescente.

La solution à 0,001 % n'est pas réduite par la thiosinamine.

VIII. — Réaction avec le sulfate ferreux.

La réaction du sulfate ferreux est indiquée par quelques pharmacopées étrangères pour la recherche du sélénium dans l'acide sulfurique. C'est ainsi qu'elle est mentionnée dans la pharmacopée espagnole, où l'on décèle le sélénium en même temps que les acides nitreux et nitrique; dans la pharmacopée néerlandaise et dans la pharmacopée suédoise.

Nous avons étudié la sensibilité de cette réaction, sachant que le sulfate ferreux réduit l'anhydride sélénieux en solution chlorhydrique concentrée, que les solutions diluées ne précipitent que peu à peu et que la séparation est lente et incomplète en solution sulfurique.

Nous avons fait la réaction sur 1 cc. de chacune de nos solutions sélénieuses, acidulé par dix gouttes d'acide chlorhydrique; on ajoute un petit cristal de sulfate ferreux et l'on chauffe.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Titre de la solution en anhydride sélénieux	Résultats
1 %	Précipité rouge assez abondant.
0,1 %	Précipité rouge moins abondant.
0,01 %	Précipité rouge très ténu dans une liqueur jaune.
0,001 %	La coloration jaune du chlorure de fer qui se forme est très légèrement opalescente.

Pour cette dernière solution de 1/100.000, on est gêné par le

chlorure ferrique qui prend naissance et colore la solution en jaune.

IX. — Réaction avec la codéine.

Le sélénium en milieu sulfurique donne une coloration vert bleu avec la codéine. Cette réaction du sélénium doit se faire en solution sulfurique très concentrée. Nous avons essayé comparativement deux modes opératoires différents. Suivant le premier, nous mettons dans un tube à essai un petit cristal de codéine ou quelques parcelles de phosphate de codéine. Nous versons 1 cc. d'une solution titrée à 1 % en anhydride sélénieux, puis de l'acide sulfurique, goutte à goutte. La première goutte d'acide sulfurique qu'on fait tomber dans le tube va au fond et donne une coloration vert bleu au contact de la codéine, et le liquide prend une coloration jaune. Si l'on agite, la coloration disparaît, car la concentration de l'acide n'est plus suffisante, alors qu'elle l'était précédemment au fond du tube. Pour arriver à une coloration de tout le liquide, il faut mettre 1 cc. 25 d'acide sulfurique. En agitant, le liquide prend une coloration vert pâle qui s'accroît et vire au bleu si l'on continue à ajouter goutte à goutte l'acide sulfurique. Au repos, elle devient vert foncé. Pour les solutions plus diluées que 1 %, on doit ajouter beaucoup plus d'acide.

Pour avoir une réaction plus sûre, nous avons repris ces essais de sensibilité en opérant différemment. Nous plaçons 1 cc. de chaque solution à essayer dans un tube à essais, ou dans une petite capsule de porcelaine, et nous évaporons l'eau au bain-marie. Lorsqu'il ne reste presque plus de liquide dans le tube, mais pourtant avant que tout soit évaporé, on retire les tubes du bain-marie et on laisse refroidir pour faire la réaction de la codéine et de l'acide sulfurique.

Il suffit de mettre sur le résidu un fragment de codéine ou de phosphate de codéine et une goutte d'acide sulfurique. Avec quatre ou cinq gouttes d'acide sulfurique, la coloration obtenue est plus accentuée que suivant le premier mode opératoire, elle apparaît immédiatement et très nettement. Elle s'atténue si la dilution augmente. Pour la solution à 0,0001 %, on n'a plus de coloration,

comme le montrent les résultats contenus dans le tableau ci-dessous :

Titre de la solution en anhydride sélénieux	Résultats
1 %	Coloration verte virant au bleu très foncé.
0,1 %	Coloration verte virant au bleu foncé.
0,01 %	Coloration vert bleu assez accentuée.
0,001 %	Coloration vert bleu assez pâle, mais très nette.
0,0001 %	Aucune coloration.

X. — Réaction avec la morphine.

D'après Jouve, la réaction colorée que l'on obtient avec la codéine, peut se faire dans les mêmes conditions avec la morphine.

Nous avons fait la réaction comme avec la codéine, en évaporant 1 cc. de chaque solution sélénieuse dans des tubes, ou mieux dans des capsules de porcelaine au bain-marie. Nous ajoutons au résidu refroidi quelques parcelles de morphine, puis une goutte d'acide sulfurique pur et concentré. Il se fait une coloration vert bouteille qui s'accroît lorsque nous ajoutons de nouveau quatre gouttes d'acide sulfurique concentré. Pour la solution à 0,001 %, nous obtenons encore une coloration verte. La sensibilité de la réaction est donc la même que pour la réaction de la codéine, bien que Jouve ait dit que la réaction avec la morphine était sensible tout au plus à 1/200.

Voici les différentes colorations obtenues :

Titre de la solution en anhydride sélénieux	Résultats
1 %	Coloration vert bouteille foncé.
0,1 %	Coloration vert bouteille un peu moins intense.
0,01 %	Coloration vert très net, mais plus pâle que précédemment.
0,001 %	Coloration vert très pâle.
0,0001 %	Aucune réaction.

XI. — Influence de la présence du fer dans la réaction de la codéine.

Lorsqu'on étudie les réactions colorées des deux alcaloïdes, morphine et codéine, on constate qu'une solution neutre d'un sel de morphine, additionnée de chlorure ferrique dilué, donne une coloration bleue passant au vert par un excès de réactif.

La codéine, *en milieu sulfurique concentré*, additionnée d'une trace de chlorure ferrique, donne à chaud une coloration bleue intense.

Le fer est l'impureté qu'on rencontre le plus fréquemment dans un grand nombre de produits. Aussi était-il troublant de constater que la réaction colorée du sélénium avec la codéine, facile à exécuter, pouvait être gênée par la présence du fer. D'autre part, le fer n'apporte pas de perturbation dans la recherche du sélénium avec la morphine, puisque nous la faisons en milieu sulfurique concentré.

Orlow (1), Schmidt (2) et Reichenstein (3) ont indiqué que le fer était un obstacle pour la recherche du sélénium dans l'acide sulfurique avec la codéine, lorsqu'il y était présent en assez grande quantité.

Nous-même avons été amenée à rechercher s'il y avait du sélénium dans certains produits chimiques. Quelques-uns d'entre eux contenaient du fer en quantité trop faible pour être éliminé par l'ammoniaque et ce fer nous donnait une coloration bleue avec la codéine en milieu sulfurique.

Malgré cela, la réaction de la codéine nous a semblé la meilleure pour caractériser le sélénium parce qu'elle est d'une grande sensibilité, et que nous avons pu évaluer la quantité de fer qui la gênait.

Pour cela, nous avons fait une solution de perchlorure de fer que nous avons titrée iodométriquement. Elle titrait 3,4 % en perchlorure Cl^3Fe . A partir de cette solution, nous avons fait les dilutions suivantes : 0,3 %, 0,03 %, 0,003 %, 0,0003 %.

1. Orlow, *Chem. Ztg.*, 25, 66, 1901.

2. Schmidt, *Archiv. der Pharm.*, 252, 161, 1914.

3. Reichenstein, *Trans. Instr. pure Chem. Reagents Sfg*, 6; 27, 1927.

Nous versons 1 cc. de solution dans une capsule de porcelaine, et nous réduisons le plus possible de volume, pour faire la réaction en présence d'acide sulfurique concentré, comme dans la recherche du sélénium avec la codéine. Dans ces essais avec le fer, la coloration bleue est tout de même différente de celle que donne le sélénium; elle est d'un bleu plus violacé, tandis que celle du sélénium est vert bleu. Il n'y a que pour de très petites doses de sélénium et de fer qu'on puisse les confondre. La solution à 0,003 % en perchlorure de fer donne encore une coloration bleu violet.

1^o *Comparaison des réactions du fer avec le sulfocyanure de potassium et avec la codéine en milieu sulfurique.* — Nous avons essayé quelle était la sensibilité de la réaction du sulfocyanure de potassium avec le fer, pour voir si, lorsque nous décelons du fer au sulfocyanure dans des produits où nous en trouvons, il y est en quantité suffisante pour gêner la réaction de la codéine.

D'une part, nous employons une goutte de solution de perchlorure de fer additionnée de 4 à 5 gouttes d'acide sulfurique et d'un cristal de codéine. D'autre part, nous faisons la réaction du sulfocyanure de potassium sur une goutte de solution de perchlorure de fer, 5 gouttes d'acide chlorhydrique et 5 gouttes de solution de sulfocyanure de potassium à 10 %.

Nous exposons parallèlement les résultats obtenus :

Solution de perchlorure de fer titrant en perchlorure Cl_3Fe	Résultats des réactions	
	de la codéine	du sulfocyanure de potassium
3 %	Coloration verte qui bleuit et devient violacée.	Coloration rouge sang, très foncée.
0,3 %	Coloration verte tirant au bleu violet, plus violette que la précédente.	Coloration rouge fon- cée.
0,03 %	Coloration vert pâle.	Coloration rose foncé.
0,003 %	Coloration vert très pâle.	Coloration rose pâle.

Dans d'autres essais, nous avons comparé les colorations données par des solutions titrées en anhydride sélénieux et des solutions titrées en fer.

2^o Comparaison des réactions du fer et du sélénium avec la codéine. — Nous reportons tout d'abord les résultats obtenus pour l'anhydride sélénieux :

Titre de la solution en anhydride sélénieux	Coloration avec la codéine en milieu sulfurique
1 %	Coloration bleu vert très intense.
0,1 %	Coloration bleue, très foncée, tire sur le vert.
0,01 %	Coloration bleu vert foncé.
0,001 %	Coloration bleu vert pâle, vire au violet.
0,0001 %	Aucune coloration.

D'autre part, nous avons évaporé 1 cc. de chacune des solutions de perchlorure de fer, et lorsque le volume a été suffisamment réduit, nous avons fait réagir la codéine et l'acide sulfurique dans les mêmes conditions que pour l'acide sélénieux. Voici ce que nous avons constaté :

Titre de la solution en perchlorure Cl_3Fe	Coloration avec la codéine en milieu sulfurique
3 %	Coloration bleu foncé, ni aussi foncée, ni aussi verte que celle qu'on obtient avec la solution à 0,1 % d'anhydride sélénieux.
0,3 %	Coloration bleue assez foncée, identique à celle que donne la solution à 0,01 % d'anhydride sélénieux.
0,03 %	Teinte violacée. L'intensité de la coloration est la même que pour la solution à 0,001 % d'anhydride sélénieux une fois le virage au violet obtenu. Seulement, au début, la solution de perchlorure de fer est tout de suite devenue violette, tandis que la solution d'anhydride sélénieux a été d'abord verte, puis bleue, puis violette.
0,003 %	Teinte violette très pâle.

En conclusion, nous voyons que pour les faibles concentrations en fer ou en sélénium, les colorations que donne la codéine en milieu sulfurique avec l'un ou l'autre de ces corps sont très voisines et peuvent causer des confusions. Il faut observer compara-

tivement les deux réactions pour apprécier si, au début, la coloration bleue tire sur le violet (fer), ou sur le vert (sélénium).

Nous avons eu parfois un doute avec la réaction de la codéine en recherchant le sélénium dans des produits chimiques. C'était le fer qui nous gênait, et la coloration rose que nous obtenions avec le sulfocyanure était suffisamment accentuée pour que nous puissions déceler ce fer à la codéine.

Du reste, les colorations bleues obtenues étaient violacées dès le début.

XII. — Comparaison des différents réactifs de l'anhydride sélénieux.

En comparant les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons classer les réactifs dans l'ordre suivant :

	Sensibilité
Codéine	1 : 100.000
Morphine	1 : 100.000
Sulfate d'hydrazine	1 : 100.000
Thiourée	1 : 100.000
Acide sulfhydrique	1 : 100.000
Acide sulfureux	1 : 100.000
Acide hydrosulfureux	1 : 100.000
Chlorure stanneux	1 : 100.000
Thiosinamine	1 : 10.000

Les deux alcaloïdes : codéine et morphine, qui produisent une réaction de coloration avec l'anhydride sélénieux en milieu sulfurique concentré, sont de très bons réactifs du sélénium. La codéine surtout, en l'absence de fer, est le réactif le plus sûr que nous ayons utilisé, parce que la teinte bleue est très nette encore pour les solutions à 0 g. 001 % en anhydride sélénieux. La teinte verte fournie par la morphine pour cette dilution a une plus faible intensité, et par conséquent elle est moins facilement appréciable.

Les meilleurs réducteurs parmi ceux que nous avons utilisés sont le sulfate d'hydrazine et la thiourée qui donnent un précipité de sélénium rouge dans les solutions sélénieuses concentrées, précipité qui

devient de plus en plus ténu lorsque la concentration diminue, tandis que l'on note seulement une simple opalescence rose très pâle dans les solutions à 0 g. 001 % en anhydride sélénieux. La teinte fournie par l'acide hydrosulfureux et par l'acide sulfureux pour cette dernière concentration est tellement faible qu'il est très difficile de la déceler autrement que par comparaison. La thiosinamine, réducteur moins énergique, ne permet de caractériser le sélénium que jusqu'à une concentration de 0 g. 01 % en anhydride sélénieux.

Quant à l'acide sulfhydrique, qui est un réactif aussi sensible que le sulfate d'hydrazine et la thiourée, nous ne pouvons l'utiliser comme réactif caractéristique du sélénium, car les précipités jaune citron et jaune orangé peuvent être confondus facilement avec des sulfures d'arsenic ou d'antimoine. Et le sulfate ferreux qui est préconisé par les pharmacopées espagnole, néerlandaise et suédoise pour la recherche du sélénium dans l'acide sulfurique n'est pas un réactif très sensible. Pour les dilutions à 1/100.000, nous sommes gênée par le chlorure de fer qui se forme et dont la couleur domine dans la solution.

Parmi nos meilleurs réactifs nous avons préféré la codéine parce que la teinte bleue pâle dans les solutions les plus diluées est plus facilement appréciable que l'opalescence rose fournie par les réducteurs dans les mêmes solutions.

Pour rechercher le sélénium dans des produits chimiques, nous avons dû éliminer le fer quand c'était possible, pour employer la réaction de la codéine. Dans quelques-uns le fer y était présent en quantité trop faible pour être éliminé, et nous nous sommes servie des autres réactifs du sélénium pour caractériser ce dernier que nous pouvions rencontrer à côté du fer.

c) PRÉPARATION D'ACIDE SÉLÉNIQUE ET DE SÉLÉNIATE DE BARYUM

Nous préparons de l'acide séléinique en suivant la technique de Meyer et Moldenhauer (1), qui oxydent l'acide sélénieux ou le

1. Meyer et Moldenhauer, *Z. anorg. Chem.*, 116, 193, 1921.

sélénium par l'acide chlorique. Nous obtenons une solution de chlorate de baryum. Il importe d'avoir plutôt un excès de sel de baryum dans la solution, car des traces d'acide sulfurique sont nuisibles dans l'acide sélénique.

On ajoute la solution chaude d'acide chlorique à une solution d'acide sélénieux diluée et additionnée d'acide nitrique. On évapore pour réduire le volume, et l'on sépare l'acide sélénique par du chlorure de baryum, sous forme de séléniate de baryum. On filtre et on lave le précipité, puis on le sèche à l'étuve. A partir de ce sel, on peut préparer de l'acide sélénique en précipitant le baryum par l'acide sulfurique.

Nous examinons successivement les réactions observées sur le séléniate de baryum et sur l'acide sélénique lui-même.

d) RÉACTIONS DU SÉLÉNIATE DE BARYUM

La solubilité du séléniate de baryum étant très faible (100 cc. d'eau en dissolvent 13 mg. 8 à la température d'ébullition et 11 mg. 8 à froid), nous sommes obligée d'opérer sur la poudre.

Ainsi les réactions que nous avons faites sont nécessairement qualitatives.

Nous avons repris tous les réactifs de l'acide sélénieux :

I. — Anhydride sulfureux.

Pour étudier l'action du gaz sulfureux sur le séléniate de baryum en suspension dans l'eau, nous n'obtenons aucune réaction avec l'anhydride sulfureux, même après ébullition avec de l'acide chlorhydrique. Nous avons fait agir le bisulfite de sodium en milieu acide, directement sur le séléniate de baryum à sec.

Quelques milligrammes de séléniate de baryum mis au bain-marie dans une capsule avec trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique et une goutte de bisulfite de sodium donnent une coloration rosé à peine sensible.

Une prise d'essai égale, traitée à chaud pour réduire l'acide sélénique par plus de quatre gouttes d'acide chlorhydrique, donne,

après évaporation à sec, un précipité rouge sous l'action du bisulfite de sodium.

II. — Acide hydrosulfureux.

Le séléniate de baryum, traité à froid par une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, ne réagit pas avec l'hydrosulfite de sodium. Tandis que lorsque nous traitons le séléniate à chaud par de l'acide chlorhydrique, il est réduit en sélénite, et l'hydrosulfite le réduit ensuite en donnant du sélénium rouge.

III. — Acide sulfhydrique.

Une suspension de séléniate de baryum dans l'eau n'est modifiée par l'acide sulfhydrique qu'après réduction par l'acide chlorhydrique à chaud. Un courant de gaz sulfhydrique y produit alors un trouble jaune orangé.

De même le séléniate de baryum, réduit par l'acide chlorhydrique et soumis à l'action du gaz sulfhydrique, devient rapidement jaune orangé.

IV. — Chlorure stanneux.

Le chlorure stanneux ne réduit pas non plus le séléniate de baryum, mais il précipite du sélénium si l'on réduit le séléniate en sélénite par ébullition avec de l'acide chlorhydrique.

V. — Sulfate d'hydrazine.

Du séléniate de baryum en suspension dans 1 cc. d'eau environ additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, d'une ou deux gouttes de solution de sulfate d'hydrazine, n'est pas modifié à froid. A chaud, et au bout de cinq ou dix minutes, l'acide sélénique libéré par l'acide sulfurique est réduit par l'hydrazine, et il se fait un précipité rouge.

Lorsque nous réduisons le séléniate de baryum par de l'acide chlorhydrique à chaud, le précipité obtenu ensuite avec le sulfate

d'hydrazine est plus net que lorsque nous n'avons pas réduit l'acide sélénique.

VI. — Thiourée.

Une suspension de séléniate de baryum dans l'eau donne après ébullition avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, un précipité rouge avec la thiourée. Avec une goutte d'acide, on n'a pas de précipité. Il faut au moins trois ou quatre gouttes d'acide chlorhydrique ou sulfurique pour que la réduction soit sensible.

Il faut faire la réaction en présence d'eau, car lorsque nous avons opéré à sec, dans une capsule, nous avons dû ajouter quelques gouttes d'eau avec la thiourée pour avoir la réduction en sélénium rouge.

VII. — Sulfate ferreux.

Le sulfate ferreux réduit peu à peu à chaud une suspension de séléniate de baryum fortement acidulée par l'acide chlorhydrique.

VIII. — Codéine et morphine.

Nous avons fait en premier la réaction avec la codéine, puis avec la morphine.

Quelques milligrammes de séléniate de baryum additionnés d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique et d'un cristal de codéine, donnent, au bout de quelques minutes, une coloration bleue faible.

En traitant à chaud le séléniate par trois ou quatre gouttes d'acide chlorhydrique, et en chassant par évaporation l'acide chlorhydrique, on réduit le séléniate en sélénite. Le résidu de l'évaporation, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et d'un fragment de codéine, donne la coloration vert bleu caractéristique obtenue avec les sélénites.

Avec la morphine, et deux ou trois gouttes d'acide sulfurique, le séléniate de baryum donne, au bout de quelques minutes, une coloration verte assez accentuée. Nous opérons aussi en réduisant

à chaud le séléniate par de l'acide chlorhydrique, et en ajoutant après refroidissement deux ou trois gouttes d'acide sulfurique et quelques parcelles de morphine. Nous obtenons alors la coloration vert jaune caractéristique des sélénites.

e) RÉACTIONS DE L'ACIDE SÉLÉNIQUE

Nous avons ensuite cherché à montrer quelle était la sensibilité de ces réactions, et nous avons titré une solution d'acide sélénique, que nous avons préparée en traitant une suspension de séléniate de baryum dans l'eau, par l'acide sulfurique. L'acide sulfurique décompose incomplètement le séléniate de baryum pour libérer de l'acide sélénique qui reste en solution ; il se dépose du sulfate de baryum qui se mélange au séléniate de baryum non décomposé.

Après un repos de quelques heures, on filtre le mélange de sulfate et de séléniate de baryum. Le liquide clair est une solution d'acide sélénique. Pour y doser l'acide sélénique, on prend 10 cc. de cette solution qu'on traite à l'ébullition pendant quelques minutes par de l'acide chlorhydrique, pour réduire l'acide sélénique à l'état d'acide séléneux. On réduit celui-ci par une solution de sulfate d'hydrazine qui précipite du sélénium rouge ; ce dernier devient noir à la température du bain-marie. On le filtre et on le pèse ; d'après le poids de sélénium, on en déduit la quantité d'acide sélénique contenue dans 10 cc. de la solution primitive. Nous nous sommes servie de cette solution titrée pour faire des solutions titrant 1 %, 0,1 %, 0,01 %, 0,001 % et 0,0001 % en anhydride sélénique SeO_3 .

Nous avons repris les réactions dans le même ordre que pour l'acide séléneux.

Pour toutes ces réactions, nous avons fait deux essais, l'un directement sur la solution d'acide sélénique et l'autre après ébullition de la solution avec l'acide chlorhydrique.

I. — Anhydride sulfureux.

L'anhydride sulfureux ne réduit pas l'acide sélénique en solution acidulée par l'acide sulfurique.

En solution chlorhydrique et à chaud, l'anhydride sulfureux réduit l'acide sélénieux formé et il se précipite du sélénium rouge.

Voici les résultats obtenus avec les différentes concentrations :

Titre de la solution en anhydride sélénique	Résultats
1 %	Précipité rouge.
0,1 %	Précipité rouge moins abondant.
0,01 %	Précipité à peine visible donnant une teinte rose.
0,001 %	A peine opalescence.
0,0001 %	Aucune réaction.

II. — Acide hydrosulfureux.

L'acide hydrosulfureux obtenu par action d'un acide sur l'hydrosulfite de sodium ne réduit pas l'acide sélénique. Même lorsque nous réduisons l'acide sélénique par l'acide chlorhydrique, on n'obtient pas de précipité de sélénium. Il se précipite du soufre colloïdal.

III. — Acide sulfhydrique.

L'acide sulfhydrique ne modifie pas une solution d'acide sélénique. Après ébullition de la solution avec l'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique y donne un précipité jaune orangé. Nous avons étudié la sensibilité de la réaction sur 1 cc. de solution d'acide sélénique, que nous réduisons à l'ébullition par dix gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Nous faisons passer ensuite un courant de gaz sulfhydrique dans la solution et nous avons un résultat positif encore pour la solution titrant 0 g. 001 % en anhydride sélénique.

IV. — Chlorure stanneux.

Le chlorure stanneux ne réduit pas non plus l'acide sélénique. Il faut faire bouillir la solution avec de l'acide chlorhydrique pour avoir un précipité rouge avec le chlorure stanneux. La sensibilité de la réaction est la même que précédemment.

V. — Sulfate d'hydrazine.

A chaud et au bout de quelques minutes, 1 cc. de solution d'acide sélénique additionné d'une goutte d'acide sulfurique et d'une goutte de solution de sulfate d'hydrazine à 25 % en poids précipite du sélénium. Voici comment se sont comportées les différentes solutions :

Titre de la solution en anhydride sélénique	Résultats
1 %	Précipité rouge très ténu.
0,1 %	Précipité rouge moins visible.
0,01 %	Opalescence rose.
0,001 %	Aucune réaction.

En réduisant au début la solution d'acide sélénique par l'acide chlorhydrique, il se fait de l'acide sélénieux. Nous faisons bouillir 1 cc. de solution d'acide sélénique avec 3 à 4 gouttes d'acide chlorhydrique. Ensuite une goutte de solution de sulfate d'hydrazine, ajoutée à la solution chaude, y provoque une précipitation de sélénium rouge.

Titre de la solution en anhydride sélénique	Résultats
1 %	Précipité rouge, assez abondant.
0,1 %	Précipité rouge, moins abondant.
0,01 %	Précipité rouge, très ténu, donnant une coloration rose.
0,001 %	Opalescence rose jaune, à peine visible.
0,0001 %	Aucune réaction.

VI. — Thiourée.

La thiourée ne réduit pas l'acide sélénique à froid en présence d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Mais à chaud, à l'ébullition, on obtient un précipité rouge d'abord, qui jaunit et devient jaune citron. En même temps, on sent une odeur très nette d'hydrogène sulfuré. Le précipité final est un mélange de soufre et de sélénium.

La réaction est sensible encore pour la solution titrant 0,01 % en anhydride sélénique.

VII. — Thiosinamine.

La thiosinamine qui est le corps le moins réducteur que nous ayons employé pour caractériser l'acide sélénieux, ne réduit l'acide sélénique en solution sulfurique ou chlorhydrique, que lorsque les solutions sont concentrées. La réaction n'est sensible que pour les solutions à 1 % et 0,1 %.

VIII. — Sulfate ferreux.

Le sulfate ferreux ne réduit pas l'acide sélénique. Après ébullition de 1 cc. de solution sélénique avec 10 gouttes d'acide chlorhydrique, il faut ajouter encore autant d'acide chlorhydrique pour que le sulfate ferreux réduise l'acide sélénieux formé. La solution à 0,001 % d'anhydride sélénique fournit encore une légère opalescence jaune.

IX. — Codéine.

1 cc. de solution d'acide sélénique évaporé presque à siccité et additionné d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique, donne une coloration bleue avec la codéine. La coloration bleue est moins

intense que celle qu'on obtient avec l'acide sélénieux. La solution titrant 0,01 % en anhydride sélénique réagit encore.

Lorsqu'on réduit l'acide sélénique par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la réaction est plus sensible et l'on obtient de l'acide sélénieux qui réagit avec la codéine, comme nous l'avons déjà étudié.

Titre de la solution en anhydride sélénique	Résultats
1 %	Coloration bleu vert.
0,1 %	Coloration bleu vert.
0,01 %	Coloration bleu vert plus pâle.
0,001 %	Coloration bleue très pâle.
0,0001 %	Aucune coloration.

Voici comment nous avons opéré :

On évapore un centimètre cube de solution dans une petite capsule en n'allant pas à siccité complète. On ajoute alors 4 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique et l'on chauffe légèrement pour réduire l'acide sélénique en acide sélénieux. Ensuite, quelques gouttes d'acide sulfurique suffisent pour chasser l'acide chlorhydrique, et être en milieu sulfurique quand on mettra la codéine.

X. — Morphine.

La réaction de la morphine est aussi, dans ce cas, semblable à celle de la codéine.

La solution à 0,01 % donne une coloration verte avec la morphine, sans réduction par l'acide chlorhydrique.

En réduisant l'acide sélénique, la réaction est sensible encore pour la solution à 0,001 %.

En résumé, les essais de sensibilité appliqués à l'acide sélénique ont montré que parmi les réducteurs employés, le sulfate d'hydrazine est le seul qui réduise dans les mêmes conditions expérimentales l'acide sélénieux et l'acide sélénique. La sensibilité de la réaction est moindre pour l'acide sélénique que pour l'acide sélénieux, et la réaction n'est sensible encore que pour les solutions titrant 0,01 % en anhydride sélénique.

La thiourée et la thiosinamine réduisent aussi l'acide sélé-nique, mais en solution nettement plus acide que pour l'acide sélénieux. La thiourée agit encore dans les solutions à 0,01 % en anhydride séléinique, tandis que la thiosinamine ne réduit que dans les solutions à 1 % et 0,1 %.

L'anhydride sulfureux, l'acide hydrosulfureux, l'acide sulfhy-drique, le chlorure stanneux et le sulfate ferreux ne réduisent pas l'acide séléinique.

La codéine et la morphine réagissent faiblement sur l'acide séléinique, la coloration obtenue est très pâle. Les solutions titrant 0,01 % en anhydride séléinique la donnent encore.

D'autre part, si l'on applique toutes ces réactions après réduction de l'acide séléinique par ébullition avec de l'acide chlorhy-drique, ce qui ramène au cas de l'acide sélénieux, on retrouve les sensibilités mentionnées pour ce dernier.

Dans l'action des réactifs sur l'acide séléinique et sur le séléni-ate de baryum, nous avons remarqué des particularités. Ainsi l'acide hydrosulfureux réduit le séléni-ate de baryum à chaud, en présence d'acide chlorhydrique, tandis qu'il ne réduit pas l'acide séléinique même en solution chlorhydrique et à chaud. La thiourée réduit l'acide séléinique et ne réduit le séléni-ate de baryum que s'il est en présence d'eau.

L'acide chlorhydrique réduit l'acide séléinique, et la réduction est quantitative au bout de cinq minutes d'ébullition, si l'on emploie une partie d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,2$) pour trois parties de solution d'acide séléinique (1) ; par conséquent, il faut se placer dans ces conditions pour obtenir le maximum de sensibilité.

1. Gooch et Evans, *Z. anorg. Chem.*, 10, 253, 1895.

B. — RECHERCHE DU SÉLÉNIUM

a) DANS DIVERS PRODUITS CHIMIQUES

En vue d'appliquer les données acquises au cours des chapitres précédents, nous avons recherché le sélénium dans quelques produits chimiques dont voici la liste :

Divers échantillons d'acide sulfurique pur, impur, fumant (dont un qui était au laboratoire depuis 10 ans).

Acide sulfurique industriel à 60° Glover.

Acide chlorhydrique pur.

Acide nitrique pur.

Sulfates de sodium, de potassium, de lithium, d'ammonium pur et industriel, de calcium, de strontium, de baryum, de zinc, de manganèse, d'aluminium, de fer, de magnésium, de nickel, de plomb.

Alun d'ammonium, persulfate d'ammonium.

Sulfite de sodium,

Hyposulfite d'ammonium,

Sulfocyanure d'ammonium, sulfocyanure de potassium.

Sulforicate d'ammonium,

Sulfure de calcium,

Soufre précipité,

Antimoniate de potassium.

Chlorures de sodium, de potassium, de lithium, d'ammonium ordinaire, de calcium, de strontium, de zinc.

Nitrates d'ammonium, de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, sous-nitrate de bismuth.

Carbonate de sodium Solvay.

Phosphate de sodium, phosphate monocalcique, glycérophosphate de calcium.

Acides citrique, stéarique, tartrique, valériannique, oxalique, malique, sulfanilique. Anhydride phthalique.

Oxalates d'ammonium, de potassium.

Bitartrate de potassium, tartrate neutre de potassium, sel de Seignette.

Formiate de potassium, lactate de strontium.

Engrais. Phosphates naturels du Maroc et de Gafsa.

Sylvinite. Chlorure de potassium.

Sulfates d'ammonium, de potassium.

Nitrates de sodium du Chili. Nitrate de potassium.

Superphosphate minéral double.

Les réactions que nous avons utilisées le plus couramment sont celles de la codéine et de la morphine en milieu sulfurique. Nous avons aussi cherché le sélénium par les réactions de réduction les plus sensibles : celles du sulfate d'hydrazine, de la thiourée, du bisulfite de sodium en milieu acide.

Mode opératoire : Avant de rechercher le sélénium dans des sels, nous avons essayé de retrouver du sélénium préalablement ajouté intentionnellement. Voici par exemple le mode opératoire suivi dans le cas du sulfate de potassium :

Nous ajoutons 1 cc. de solution titrant 0,01 % en anhydride sélénieux, à 1 g. de sulfate de potassium dissous. Nous chauffons au bain-marie pour évaporer l'eau de la solution, et nous humectons le résidu avec de l'acide sulfurique. Quelques parcelles de codéine donnent la coloration caractéristique du sélénium. Nous recommençons avec 1 cc. de solution titrant 0,001 % en anhydride sélénieux que nous évaporons, et que nous traitons de même en présence de 1 g. de sulfate de potassium. Nous retrouvons ensuite le sélénium à l'aide de la codéine.

La sensibilité de cette réaction du sélénium n'est pas diminuée et nous pouvons nous en servir pour rechercher le sélénium dans des produits divers.

La réaction de coloration avec la morphine n'est pas non plus modifiée par la présence d'un gramme de sel.

Pour faire la réaction, nous pesons 1 gramme de produit dans une petite capsule de porcelaine, nous l'humectons de quelques gouttes d'acide sulfurique pur et mélangeons avec quelques parcelles de codéine ou de phosphate de codéine. Au bout de quelques minutes, il doit se faire une coloration bleu vert, s'il y a du sélénium.

Pour les sels autres que les sulfates, par exemple les nitrates et les chlorures, nous les traitons à chaud d'abord par l'acide sulfurique, pour chasser l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. C'est surtout l'acide nitrique qui est gênant pour cette réaction, car il oxyde la codéine et la jaunit. Cette coloration jaune masque toute autre coloration et nous ne pouvons voir s'il y a une teinte bleue.

Pour rechercher s'il y a du sélénium dans le *sous-nitrate de bismuth*, nous dissolvons 2 g. de sous-nitrate dans l'eau acidulée par la quantité suffisante d'acide nitrique pour aider à chaud la dissolution. De la solution, nous précipitons l'hydroxyde de bismuth par une solution de potasse. Nous le filtrons et évaporons le liquide à sec. Au résidu, nous ajoutons de l'acide sulfurique à chaud jusqu'à ce que toutes les vapeurs nitreuses soient parties, et nous laissons refroidir. Nous pouvons ensuite faire les réactions du sélénium.

Une forte proportion des produits étudiés a fourni une teinte bleue avec la codéine, or tous ces corps nous ont donné une coloration rose, plus ou moins accentuée, avec du sulfocyanure de potassium en milieu acide, et une teinte bleue avec le ferrocyanure de potassium. Quand le fer était présent en quantité assez considérable, nous l'avons éliminé par l'ammoniaque, en dissolvant quelques grammes de produit dans l'eau et en précipitant le fer à l'état d'hydroxyde après l'avoir peroxydé par l'acide nitrique.

Dans la plupart des cas, le fer n'était pas en quantité suffisante pour que nous puissions l'éliminer et il nous gêna tout de même pour la recherche du sélénium qui pouvait être présent à côté du fer dans ces produits.

Nous avons fait alors d'autres réactions du sélénium avec de nouvelles quantités de ces corps. Avec la morphine, les produits n'ont pas donné de coloration en présence d'acide sulfurique. Nous avons vérifié d'ailleurs, qu'en milieu sulfurique, une goutte de solution très diluée de perchlorure de fer ne produit pas de colo-

ration avec la morphine, alors qu'on obtient une coloration bleue dans ces conditions avec la codéine.

Nous avons dissous ces produits dans un peu d'eau, et essayé l'action du sulfate d'hydrazine, de la thiourée et du bisulfite de sodium. Mais ces trois autres réactions du sélénium se sont montrées négatives, et nous pouvons conclure que c'est bien le fer qui amenait une perturbation dans la réaction de la codéine.

Nous avons vu dans la bibliographie, et nous avons vérifié nous-même, que les réactions de l'acide sélénieux n'étaient pas toutes des réactions de l'acide sélénique. Nous pouvons donc passer à côté de l'acide sélénique dans une analyse, sans le caractériser. Nous avons vu qu'il faut réduire l'acide sélénique par l'acide chlorhydrique à chaud, pour avoir les réactions caractéristiques du sélénium, qui s'appliquent surtout à l'anhydride sélénieux.

Dans les produits chimiques où nous recherchons du sélénium, celui-ci peut y être aussi bien sous forme sélénieuse que sous forme sélénique. Puisque nous n'y avons pas trouvé de sélénium sous sa forme sélénieuse, nous avons traité les différents échantillons que nous analysions, par de l'acide chlorhydrique à chaud, pour réduire les séléniates s'il y en avait. Ensuite, nous avons chassé l'acide chlorhydrique par de l'acide sulfurique, en chauffant légèrement. Après refroidissement, nous avons essayé les réactions de la codéine et de la morphine. Nous n'avons trouvé de coloration avec aucun de ces produits.

Nous pouvons donc conclure que dans ces corps, il n'y a pas de sélénium présent comme impureté; à l'état de sélénite ou de séléniate.

Seul l'*acide sulfurique industriel* à 60° venant de tours de Glover contenait du sélénium.

1 cc. de l'acide dilué avec 2 cc. d'eau et additionné de 3 à 4 gouttes de solution de sulfate d'hydrazine, donne après ébullition une coloration rose opalescente.

La codéine ajoutée à quelques gouttes de cet acide fournit une teinte jaune. Nous avons chauffé pendant quelques minutes 1 cc. d'acide pour chasser l'anhydride sulfurique qu'il peut contenir et avec l'échantillon refroidi, nous avons obtenu une teinte bleu vert très nette, mais assez pâle, en ajoutant quelques fragments de co-

déine. La teneur en sélénium doit être sensiblement de 0 g. 005 %.

Au fond du récipient contenant cet acide depuis trois mois environ, il y a d'ailleurs un dépôt qui renferme du sélénium rouge.

b) RECHERCHE DU SELÉNIUM DANS DES ÉCHANTILLONS DE SOUFRE NATIF

Nous avons obtenu de bons résultats en opérant de la façon suivante :

On traite 3 g. environ de soufre finement pulvérisé, par 5 à 10 cc. d'acide nitrique à chaud, en ajoutant un peu d'acide nitrique fumant pour faciliter la dissolution du sélénium, s'il y en a dans le soufre. On chauffe à feu très doux pendant cinq à dix minutes, puis on étend d'eau la liqueur et l'on filtre. On évapore la solution nitrique au bain-marie, en ajoutant un peu d'acide sulfurique ; quand l'acide nitrique est chassé, on ajoute au résidu quelques parcelles de phosphate de codéine et trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique. S'il y a du sélénium, on doit avoir une coloration vert bleu.

Nous avons fait plusieurs essais sur des échantillons de soufre natif, provenant de Sicile, et nous n'avons constaté la présence de sélénium, que dans un échantillon provenant de l'Etna.

Notre méthode de recherche est bonne, car nous avons ajouté à une prise d'essai de 2 grammes de soufre, 1 cc. de solution d'anhydride séléneux à 0,01 % ou quelques milligrammes de sélénium, et après avoir effectué les mêmes manipulations que précédemment, nous avons retrouvé le sélénium dans le résidu en faisant la réaction de la codéine.

Nous nous sommes assurée en traitant 16 g. de soufre natif par de l'acide nitrique additionné d'acide fumant, qu'avec une plus grande quantité de produit, nous ne trouvions pas non plus de sélénium, dans les échantillons pour lesquels nous avons un résultat négatif.

c) RECHERCHE DU SÉLÉNIUM DANS LES PYRITES

Pour rechercher le sélénium dans les pyrites, nous les réduisons en poudre fine que nous passons au tamis 120. Pour attaquer les pyrites, nous traitons la poudre par de l'eau régale, comme l'a indiqué Chaudron (1), à propos des dosages de soufre dans les pyrites.

Voici comment nous opérons : Nous pesons 0 g. 50 de poudre de pyrite dans une fiole conique et nous ajoutons 10 cc. d'eau régale. Nous laissons en contact à froid jusqu'à ce que tout soit oxydé par l'eau régale et qu'il ne reste plus qu'un résidu blanc de silice. Puis, nous diluons la liqueur avec de l'eau distillée et nous filtrons pour enlever le résidu de silice. La liqueur est très fortement acide ; nous la diluons, puis nous précipitons le fer de la pyrite à l'état d'hydroxyde, par de l'ammoniaque. Nous faisons la précipitation par un excès d'ammoniaque. Nous rassemblons l'hydroxyde de fer dans la solution en la laissant au bain-marie pendant quelques heures. Nous filtrons ensuite l'hydroxyde de fer et nous lavons le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de réaction alcaline. Nous mettons le filtrat au bain-marie pour l'évaporer à sec. Nous ajoutons ensuite de l'acide sulfurique au résidu pour chasser l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique les déplace pour donner du sulfate d'ammonium. Quand le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé, nous nous assurons qu'il n'y a plus trace de fer, nous humectons le résidu avec un peu d'acide sulfurique et nous ajoutons quelques parcelles de codéine ou de phosphate de codéine. S'il y a du sélénium dans ce résidu, nous obtenons une coloration bleu vert avec la codéine.

Nous avons d'abord fait différents essais en ajoutant du sélénium à la poudre de pyrite, afin de voir si le sélénium n'était pas perdu au cours des différentes manipulations.

C'est ainsi que nous avons remarqué qu'il ne fallait pas chauffer pour attaquer la pyrite par l'eau régale. Nous ne retrouvons pas

1. Chaudron, *C. R.*, 174, 683, 1922.

trace de 1 mg. 3 de sélénium ajouté à 1 g. de pyrite, lorsque nous chauffons le mélange au bain-marie avec 10 cc. d'eau régale pour oxyder la pyrite.

Dans un autre essai, nous ajoutons 4 mg. 3 d'anhydride sélénieux à 1 g. de pyrite et nous chauffons au bain-marie avec 10 cc. d'eau régale. Là encore, nous ne retrouvons pas de sélénium dans le résidu des manipulations. Le chlorure de sélénium qui s'est formé sous l'action de l'eau régale a dû se volatiliser.

Lorsque nous traitons à froid, par l'eau régale, la pyrite additionnée de sélénium, nous le retrouvons dans le résidu en faisant la réaction de la codéine.

Pour avoir une attaque plus rapide de la pyrite, nous l'avons traitée à chaud par de l'acide nitrique, sans ajouter d'acide chlorhydrique. L'oxydation de la pyrite se fait bien, et là encore, il ne reste qu'un résidu de silice. Après élimination du fer, nous retrouvons le sélénium comme dans l'essai précédent.

Nous avons fait l'analyse de pyrites de diverses provenances, entre autres du Mexique et de Bolivie. Elles ne nous ont pas donné la réaction du sélénium. Seule une *marcassite* de Felsobanya (Roumanie) contenait des traces de sélénium.

Nous avons analysé aussi une *chalcopyrite* dont nous avons un échantillon au laboratoire.

Pour éliminer à la fois le cuivre et le fer, nous traitons la solution nitrique de chalcopyrite par une solution concentrée de potasse, qui précipite en même temps les oxydes de fer et de cuivre. Après filtration et lavage du précipité, nous évaporons la solution au bain-marie et déplaçons l'acide nitrique par de l'acide sulfurique. Sur le résidu, nous faisons la réaction de la codéine. Cette réaction se montre positive pour la chalcopyrite et nous obtenons une coloration bleu vert identique à celle que donne 1 cc. de solution d'anhydride sélénieux à 0,01 %. Nous nous assurons aussi avec du sulfocyanure, qu'il n'y a pas de fer. Donc, il y a du sélénium dans la chalcopyrite.

Nous avons traité de façon analogue un échantillon de *mispickel*, en attaquant une prise d'essai de 2 g. finement pulvérisés et passés au tamis 120, par 10 cc. d'acide nitrique. Le mispickel est rapidement attaqué par l'acide nitrique et il est dissous même

à froid. Nous chauffons légèrement pour favoriser l'attaque du sélénium qui pourrait être présent.

Nous éliminons le fer avec l'ammoniaque, et nous opérons ensuite comme avec les pyrites, pour rechercher le sélénium. Mais nous n'en avons pas trouvé dans cet échantillon de mispickel.

d) RECHERCHE DU SÉLÉNIUM DANS QUELQUES ÉCHANTILLONS DE VERRES

Dans la bibliographie de la recherche du sélénium, nous avons vu que l'on avait trouvé du sélénium aussi bien dans des verres colorés que dans des verres incolores. Meyer (1), en 1928, a montré que pour certains verres incolores on employait un décolorant à base de sélénium, et que des verres bruns étaient colorés au sélénium colloïdal. D'après cet auteur, ces modes de décoloration et de coloration sont défectueux lorsqu'on emploie ces flacons pour conserver des liquides; ces derniers dissolvent un peu de sélénium au bout de quelques mois de contact.

Nous avons cherché s'il y avait du sélénium dans divers échantillons de verres incolores et colorés en jaune, de fabrication française. Dans ce but, nous réduisons le verre en poudre aussi fine que possible, et pour expérimenter notre procédé de recherche, nous ajoutons à une prise d'essai de 4 grammes de poudre de verre, quelques milligrammes de sélénium.

Nous traitons la poudre en suivant, au début, la technique de Bowmaker et Cauwood. Nous humectons la poudre de verre, que nous avons pesée dans une capsule de platine, avec 3 à 4 cc. d'acide nitrique pur, puis nous ajoutons 10 cc. d'acide fluorhydrique concentré à 60 %. Nous laissons en contact pendant quelques heures, puis nous chauffons au bain d'air jusqu'à évaporation. Nous reprenons le résidu par de l'acide sulfurique pour éliminer l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique, et nous chauffons légèrement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fumées blanches. Nous laissons alors refroidir, et dans le résidu nous recherchons le sélénium avec la codéine, en milieu sulfurique. Dans les essais

1. Meyer, *Pharm. Ztg.*, 73, 324, 1928.

où nous avons mélangé du sélénium à la poudre de verre, nous obtenons très nettement la coloration bleue que donne le sélénium avec la codéine en présence d'acide sulfurique.

Nous avons appliqué cette méthode à la recherche du sélénium dans des verres incolores et aussi dans des échantillons de verre jaune. Ni dans les uns, ni dans les autres, nous n'avons caractérisé du sélénium. Les verres jaunes étudiés étaient colorés par le fer et non par le sélénium.

C. — DOSAGES DU SÉLÉNIUM

Nous avons étudié trois méthodes de dosage du sélénium : deux par réduction et une par oxydation. Dans les deux premières méthodes, nous avons réduit de l'anhydride sélénieux à l'état de sélénium. Pour la première, nous nous sommes servie d'hydrazine en milieu sulfurique ; pour la seconde, nous avons utilisé de l'anhydride sulfureux.

Pour doser le sélénium par oxydation, nous prenons comme oxydant le permanganate de potassium que nous faisons agir en milieu acide, et nous oxydons l'acide sélénieux en acide sélénique.

1^o Réduction de l'anhydride sélénieux par le sulfate d'hydrazine. — 1. RÉACTIF. — Nous avons préparé nous-même, comme réducteur, du sulfate d'hydrazine, à partir d'une solution à 50 % d'hydrazine hydratée. Nous avons versé goutte à goutte de l'acide sulfurique dans cette solution, en surveillant, à la touche, la réaction du mélange. Nous avons évaporé ensuite au bain-marie, et cette opération a duré très longtemps. Nous avons même dû terminer l'évaporation dans le vide sulfurique pour arriver à siccité. Nous avons obtenu 18 g. de produit que nous avons dissous dans l'eau ; le poids de la solution est de 70 g., ce qui correspond à une solution à 25 % en poids.

Curtius (1) obtenait du sulfate d'hydrazine $(N^2H^4)^2SO^4H^2$ en évaporant de l'acide sulfurique neutralisé par l'hydrazine et en terminant dans le vide. Le sel d'hydrazine que nous avons préparé serait donc le sulfate neutre, et non le sulfate acide $N^2H^4.SO^4H^2$.

1. Curtius, *J. prakt. chem.* (2), 44, 101, 1891.

2. MODE OPÉRATOIRE.— Nous avons vu, d'après la bibliographie, que l'acide sélénieux se laisse réduire par l'hydrazine, en solution faiblement acide et à la température du bain-marie. La réaction se passe ainsi :



Certains auteurs ont pesé le sélénium précipité. D'autres ont mesuré le volume d'azote dégagé pendant la réduction. Nous avons seulement fait les dosages par pesée du sélénium précipité.

L'acide à employer de préférence pouvant être l'acide chlorhydrique, c'est celui dont nous nous sommes servi pour aciduler les solutions d'anhydride sélénieux. Nous l'avons employé pur et concentré.

Nous avons fait plusieurs essais sur des quantités d'anhydride sélénieux connues et très exactement pesées, que nous avons dissoutes dans l'eau. Nous acidulons par l'acide chlorhydrique et portons la solution au bain-marie, dans un bécher couvert avec un verre de montre. Il est nécessaire de couvrir le récipient pour éviter l'entraînement de sélénium par le courant d'azote qui se dégage.

Quand la solution est chaude, nous y introduisons quelques centimètres cubes de solution de sulfate d'hydrazine. La solution prend alors rapidement une teinte rouge orangé, elle se trouble, et l'on voit nettement le dégagement d'azote. Le sélénium provenant de la réduction est d'abord présent sous forme de solution colloïdale. Mais en laissant la solution au bain-marie, le sélénium devient rouge sombre, puis tombe au fond du récipient et se transforme peu à peu en sélénium noir métallique. Nous nous sommes assurée qu'une addition de deux ou trois gouttes de solution réductrice ne provoquait plus de réaction. Le sélénium est alors sous forme filtrable ; nous l'avons recueilli après refroidissement. Nous avons pesé les précipités de sélénium sur des filtres tarés, séchés à 100°, ou sur un creuset filtrant en verre d'Iéna, à fond poreux. Les résultats obtenus avec le creuset à fond poreux s'étant toujours montrés plus précis que les autres, nous ne nous sommes plus servie que de ce creuset pour recueillir nos précipités.

Lorsque nous avons recueilli le sélénium sur des filtres séchés à l'étuve et tarés, nous avons eu jusqu'à 7 % d'erreur. Avec des

creusets filtrants en porcelaine à fond poreux, nous avons eu aussi de mauvais résultats. Seuls les creusets en verre d'lena n° 1 G 4 retenaient bien le sélénium. Nous avons essayé aussi les creusets 1 G 3, mais le fond était trop poreux et laissait passer une partie du précipité.

Nous avons au préalable séché à 100° et taré le creuset à fond poreux.

Le lavage du précipité se fait très facilement dans ces creusets. Nous allons, pour ces dosages, jusqu'à disparition des ions chlorhydrique et sulfurique.

Nous mettons ensuite le creuset à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant et nous pesons le sélénium.

Voici quelques résultats d'expériences que nous indiquons dans ce tableau :

	Anhydride sélénieux pesé	Eau	Acide chlorhy- drique	Solution de sulfate d'hydrazine à 25 % en poids	Sélénium pesé	Théorie	Erreur %
1	0 g. 1124	30 cc.	0 cc. 5	2 cc.	0 g. 0764	0 g. 0777	—1,6
2	0 g. 1011	30 cc.	1 cc.	2 cc.	0 g. 0696	0 g. 0698	—0,29
3	0 g. 1796	30 cc.	2 cc.	3 cc.	0 g. 1240	0 g. 1241	—0,08
4	0 g. 3136	50 cc.	1 cc.	1 cc.	0 g. 2166	0 g. 2169	—0,13
5	0 g. 4090	40 cc.	1 cc.	1 cc. 5	0 g. 2829	0 g. 2829	0

D'après ces données numériques, nous pouvons voir que nous avons obtenu de bons résultats avec une solution dont l'acidité varie de 1,6 % dans le premier essai, jusqu'à 6 % dans le 3^e. La solution 5 contient 2,5 % d'acide chlorhydrique, et c'est avec elle que nous avons obtenu le meilleur chiffre.

Les différents auteurs qui ont étudié ces dosages ont bien indiqué qu'on devait opérer en milieu faiblement acide. Presque tous ont employé un excès d'hydrazine pour réduire l'anhydride sélénieux. Weber, Lang et surtout Benesch et Erdheim, se sont servis d'un grand excès de réactif. Ces derniers ont pris 30 g. de sulfate d'hydrazine pour une quantité d'anhydride sélénieux égale à 0 g. 10. Nous avons vu que le meilleur dosage que nous avons fait sur 0 g. 409 d'anhydride sélénieux n'avait demandé que 0 g. 45 de sulfate d'hydrazine. Le réactif étant assez coûteux,

il vaut mieux ne pas l'employer en trop grand excès quand ce n'est pas nécessaire.

2° Réduction de l'anhydride sélénieux par l'acide sulfureux. —

Bauer, Spica et Keller ont dosé le sélénium en réduisant l'acide sélénieux par l'acide sulfureux. Ils employaient, soit un courant de gaz sulfureux, soit un sulfite alcalin en milieu acide. Nous nous sommes servie de bisulfite de sodium en milieu chlorhydrique. Nous avons préparé le bisulfite de sodium en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans une solution de carbonate de sodium. Un dosage à l'iode nous a permis de déterminer le titre de la solution de bisulfite. Dans 1 cc. de solution, il y a 1 g. 144 de bisulfite de sodium.

L'acide sulfureux réduit l'anhydride sélénieux en milieu acide, en précipitant du sélénium rouge. Nous opérons à la température du bain-marie, dans un bécher couvert d'un verre de montre. Le sélénium précipite peu à peu en rouge, puis se transforme en sa variété noire. La précipitation du sélénium est plus lente qu'avec le sulfate d'hydrazine. On maintient le bécher au bain-marie jusqu'à ce que tout le sélénium soit rassemblé au fond en une couche noire. On s'assure que la solution sente encore l'acide sulfureux. Sinon, on ajoute à nouveau du réactif. On laisse refroidir et l'on filtre le sélénium sur un creuset en verre d'Iéna à fond poreux. On lave le sélénium jusqu'à ce que l'eau de filtration ne présente plus la réaction des chlorures. Puis on sèche à l'étuve à 110° et l'on pèse jusqu'à poids constant.

Nous avons fait des essais en variant les quantités d'acide chlorhydrique. La solution doit être assez fortement acide pour que le sélénium soit entièrement précipité, ainsi que le montrent les résultats suivants :

	Anhydride sélénieux pesé	Eau	Acide chlorhy- drique	Solution de bisulfite de sodium	Sélénium pesé	Théorie	Erreur %
1	0 g. 3149	40 cc.	4 cc.	5 cc.	0 g. 2116	0 g. 2177	— 2,8
2	0 g. 2763	30 cc.	4 cc.	5 cc.	0 g. 1908	0 g. 1910	— 0,10
3	0 g. 3158	30 cc.	4 cc.	5 cc.	0 g. 2180	0 g. 2184	— 0,18
4	0 g. 3393	30 cc.	4 cc.	5 cc.	0 g. 2294	0 g. 2346	— 2,2
5	0 g. 2548	25 cc.	4 cc.	5 cc.	0 g. 1765	0 g. 1762	+ 0,17

Le meilleur résultat est celui du deuxième dosage dans lequel nous avons une concentration de 13 % en acide chlorhydrique.

3^o *Dosage de l'anhydride sélénieux par oxydation au moyen du permanganate de potassium.* — Nous avons étudié cette méthode de dosage volumétrique que Congdon et Bray avaient signalé comme la plus précise. L'anhydride sélénieux est oxydé par le permanganate de potassium en milieu sulfurique, pour former de l'acide sélénique. On emploie un excès de permanganate, que l'on titre par retour. On en déduit la quantité d'anhydride sélénieux oxydé.

Tout d'abord, nous avons appliqué la méthode de Marino, modifiée par Congdon et Bray. Nous utilisons une solution N/5 de permanganate pour oxyder un échantillon d'anhydride sélénieux pesant 0 g. 10 environ et dissous dans 10 cc. d'eau. Nous ajoutons à la solution 10 cc. d'acide sulfurique, nous chauffons à 80°-90°, puis nous mettons un excès de permanganate N/5. Il se fait un précipité de bioxyde de manganèse et nous laissons en contact un quart d'heure avant de filtrer. Nous ajoutons à la solution de l'acide oxalique N/5 pour enlever la couleur, et nous obtenons le point final en titrant l'excès d'acide oxalique par le permanganate. Dans l'oxydation de l'anhydride sélénieux par le permanganate, trois molécules d'anhydride sélénieux sont oxydées par deux molécules de permanganate, et 1 cc. de solution N/5 correspond à 0 g. 00666 d'anhydride sélénieux. Pour plusieurs dosages effectués dans ces conditions, nous avons eu des résultats nettement insuffisants, soit 24 % en moins, soit 21,3 % et même 33 %.

Nous avons fait d'autres dosages, mais sans filtrer le bioxyde de manganèse. L'acide oxalique doit le dissoudre et décolorer la liqueur. En opérant en présence d'un grand excès de permanganate et d'acide sulfurique, il se fait de l'acide permanganique. Sa couleur nous empêche de voir à quel moment nous avons un excès de permanganate. Les résultats ne sont pas satisfaisants.

Nous nous servons ensuite de solutions décimales dont 1 cc. correspond à 0 g. 00555 d'anhydride sélénieux. Avec 30 cc. d'acide sulfurique au début, et 30 cc. de permanganate déci-

normal pour oxyder 0 g. 15 environ d'anhydride sélénieux, nous trouvons encore de mauvais résultats. Cette fois-ci environ 10 à 12 % en moins.

Nous faisons alors des essais à blanc avec des quantités croissantes d'acide sulfurique, en commençant par 2 cc. Pour 2 cc. d'acide sulfurique dans 5 cc. d'eau, la première goutte de permanganate donne une coloration violette ; pour 5 cc., la première goutte donne aussi la même couleur. Avec 10 cc. d'acide sulfurique, la première goutte se décolore, la deuxième donne une coloration rose vin, due à la formation d'acide permanganique.

Les perturbations apportées dans ces dosages devaient être dues à la trop grande quantité d'acide sulfurique que nous mettions dans la solution au début, pour dissoudre le bioxyde dû à l'addition d'un excès de permanganate. En laissant le bioxyde dans la solution, on voit quand même à quel moment la liqueur est rose, lorsque le précipité est rassemblé. L'acide oxalique dissout le bioxyde de manganèse sans fausser le résultat du dosage. Nous mettons, de cette façon, beaucoup moins d'acide sulfurique au début. Des essais avec 0 g. 10 d'anhydride sélénieux dans 10 cc. d'eau et 2 ou 5 cc. d'acide sulfurique donnent de bons résultats. Nous trouvons un chiffre trop faible de 1 % sur la quantité théorique.

Résumons brièvement la technique employée :

On additionne de 2 cc. d'acide sulfurique, 10 cg. d'anhydride sélénieux dissous dans 10 cc. d'eau. Nous chauffons vers 50° et nous versons avec une burette un excès de solution décinormale de permanganate de potassium. Nous avons un précipité de bioxyde de manganèse et une liqueur colorée en rose. Nous chauffons à 80° et nous ajoutons de l'acide oxalique décinormal pour décolorer la liqueur. Nous ramenons ensuite à teinte rose par du permanganate décinormal. Par différence du dernier chiffre de permanganate avec celui d'acide oxalique, nous obtenons la quantité de permanganate en excès mis au début, et nous la retranchons du permanganate initial. 1 cc. de solution décinormale correspondant à 0 g. 00555 d'anhydride sélénieux, nous trouvons facilement le résultat en anhydride sélénieux.

Voici un tableau indiquant quelques résultats de dosages :

Anhydride sélénieux	Eau	Acide sulfurique	Permanganate mis au début	Permanganate utilisé	Anhydride sélénieux trouvé	Erre %
0 g. 10	10 cc.	5 cc.	25 cc.	17 cc. 9	0 g. 099	— 1
0 g. 10	10 cc.	2 cc.	25 cc.	17 cc. 9	0 g. 099	— 1
0 g. 10	10 cc.	2 cc.	25 cc.	17 cc. 9	0 g. 099	— 1
0 g. 1227	12 cc.	2 cc. 4	30 cc.	21 cc. 9	0 g. 1215	— 0,97

Pour comparer les résultats de ces différents modes de dosages nous avons fait la moyenne des erreurs obtenues pour chacun des procédés que nous avons utilisés et nous avons trouvé une moyenne de 0,5 % d'erreur avec le sulfate d'hydrazine, de 1,09 % avec l'anhydride sulfureux, et de 1 % avec le permanganate de potassium.

Nous pouvons conclure que la meilleure méthode de dosage consiste à peser le sélénium réduit par le sulfate d'hydrazine. Elle est plus sensible et plus rapide que la méthode de réduction par l'anhydride sulfureux. Dans cette dernière, la précipitation est longue et souvent incomplète.

Le procédé volumétrique au permanganate de potassium est très rapide et facile à exécuter et il nous a permis d'obtenir des résultats meilleurs que ceux que nous avons obtenus en nous servant de l'anhydride sulfureux.

CONCLUSIONS

Les conclusions acquises au cours de ce travail sont les suivantes :

1° Le sélénium peut être caractérisé par de nombreuses influences réductrices, qui le précipitent à l'état libre sous forme d'un corps rouge discernable encore au cent millième, le titre étant exprimé en anhydride sélénieux SeO_2 .

De l'étude comparative de ces substances, il résulte que :

Les réducteurs les plus énergiques sont le sulfate d'hydrazine et la thiourée. Ils présentent l'avantage très appréciable d'agir sur les solutions sélénieuses ou séléniques. La sensibilité reste la même si on l'exprime par rapport au sélénium contenu.

2° Les autres réducteurs n'agissent que sur l'acide sélénieux ou ses sels. Ce sont : l'anhydride sulfureux, l'acide hydrosulfureux, l'acide sulfhydrique, le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique ou sulfurique. Ils ne réduisent l'acide sélénique que si celui-ci a été préalablement réduit, et cette réduction, qui est difficile, ne peut être obtenue que par ébullition avec de l'acide chlorhydrique relativement concentré. La sensibilité de ces réactifs est alors de l'ordre de $1/100.000$, dans les conditions indiquées.

3° Nous avons étudié en particulier certains réactifs proposés par des pharmacopées pour rechercher le sélénium dans des produits

pharmaceutiques. L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique (Codex français) ne permettent pas de caractériser directement l'acide sélénique ou ses sels ; le sulfate ferreux (Pharmacopées néerlandaise, espagnole et suédoise) présente le même inconvénient et se montre moins sensible. Enfin, le chlorure stanneux (Codex français) proposé pour la recherche dans l'acide chlorhydrique concentré, permet de retrouver, lorsqu'on opère à chaud, le sélénium sous toutes ses formes.

4° Les réactions de coloration produites par la codéine ou la morphine sont très sensibles pour l'acide sélénieux ou ses sels (sensibilité de 1/100.000). Elles sont beaucoup moins favorables dans le cas de l'acide sélénique (sensibilité 1/10.000). Si l'on fait intervenir une réduction préalable par l'acide chlorhydrique, on retrouve évidemment la sensibilité de l'acide sélénieux.

5° En présence de fer, la réaction de la codéine peut donner lieu à des erreurs par le fait qu'elle est positive en présence de ce métal et en l'absence de sélénium. Cette influence était connue. Nous avons défini les conditions dans lesquelles elle était assez importante pour gêner la recherche du sélénium.

La réaction de la morphine ne présente pas le même inconvénient. Elle a par contre celui de donner une coloration moins nette.

6° En ce qui concerne le dosage, l'étude comparative de plusieurs procédés nous a montré que les méthodes par réduction étaient recommandables. Le réactif le plus favorable est le sulfate d'hydrazine qui précipite du sélénium libre que l'on pèse. La précipitation est plus rapide, le précipité mieux rassemblé et d'un traitement plus facile que par les autres réactifs.

7° Nous avons précisé des conditions analytiques applicables aux divers produits chimiques que nous devons examiner, en cherchant à conserver à nos réactions leur plus grande sensibilité.

8° Nous avons recherché le sélénium dans un assez grand

nombre de produits chimiques, de minerais, dans des verres. Nous en avons seulement trouvé dans un échantillon d'acide sulfurique à 60° Bé, provenant d'une tour de Glover, et d'autre part, dans un échantillon de soufre de l'Etna, dans une marcassite et dans une variété de chalcopyrite.

Vu : le Président de la thèse,
A. DAMIENS.

Vu : le Doyen,
PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	15

PREMIÈRE PARTIE

Bibliographie

A. — RECHERCHE DU SÉLÉNIUM	12
a) <i>Réactions générales du sélénium</i>	12
b) <i>Recherche proprement dite</i>	15
I. Recherche dans l'acide sulfurique	15
1° Codéine et morphine	15
2° Aspidospermine	18
3° Anhydride sulfureux	18
4° Acide hydrosulfureux	19
5° Acétylène	19
6° Sulfate ferreux	20
7° Argent	20
8° Pétrole	20
9° Permanganate de potassium	21
II. Recherche dans le soufre	21
III. Détermination du sélénium dissous dans le sulfure de carbone.	22
IV. Séparation du sélénium et du tellure	23
1° Par l'anhydride sulfureux	23
2° Par l'hydrazine	24
3° Par l'hydroxylamine	25
4° Par formation de bromures	25
5° Par transformation du tellure en anhydride tellureux	25
6° Par réduction électrométrique	26
7° Par la mixture magnésienne	26

8° Par un cyanure alcalin	26
9° Par oxydation permanganique	26
10° Par diverses méthodes	27
V. Recherche du sélénium dans les pyrites et les minerais	27
VI. Séparation des métaux	30
VII. Séparation du sélénium et de l'arsenic	32
VIII. Recherche du sélénium dans le verre	33
 B. — DOSAGES DU SÉLÉNIUM	 36
I. Dosage de l'anhydride sélénieux par réduction	37
1° Précipitation du sélénium par l'hydrazine ou ses sels ..	37
2° Précipitation du sélénium par l'anhydride sulfureux ..	41
3° Précipitation du sélénium par l'acide hypophospho- reux	42
4° Précipitation par l'acide phosphoreux	43
5° Détermination par iodométrie	43
6° Dosage par réduction avec le chlorure de titane tri- valent	51
II. Dosage de l'anhydride sélénieux par précipitation de sélé- niure d'argent	52
III. Dosage de l'anhydride sélénieux par oxydation au moyen du permanganate de potassium	53
IV. Décomposition de l'acide complexe sulfocyanhydrique sélénique	57
V. Titrage par formation de sélénocyanure	58
VI. Dosage électrométrique	59
VII. Dosage électrolytique	59
VIII. Dosage alcalimétrique de l'anhydride sélénieux	60

DEUXIÈME PARTIE

Recherches expérimentales

A. — SENSIBILITÉ DES RÉACTIONS DU SÉLÉNIUM	62
a) <i>Préparation d'anhydride sélénieux pur.</i>	62
b) <i>Sensibilité de quelques réactions de l'anhydride sélénieux ..</i>	64
I. Réaction avec l'anhydride sulfureux	65
II. Réaction avec l'acide hydrosulfureux	68
III. Réaction avec l'acide sulfhydrique	69

IV. Réaction avec le chlorure stanneux	70
V. Réaction avec le sulfate d'hydrazine	70
VI. Réaction avec la thiourée.	71
VII. Réaction avec la thiosinamine	71
VIII. Réaction avec le sulfate ferreux	72
IX. Réaction avec la codéine	73
X. Réaction avec la morphine	74
XI. Influence de la présence du fer dans la réaction de la Codéine	75
1 ^o Comparaison des réactions du fer avec le sulfo- cyanure de potassium et avec la codéine en mi- lieu sulfurique	76
2 ^o Comparaison des réactions du fer et du sélénium avec la codéine	77
XII. Comparaison des différents réactifs de l'anhydride sélénieux	78
c) <i>Préparation d'acide séléinique et de séléniate de baryum</i>	79
d) <i>Réactions du séléniate de baryum</i>	80
I. Anhydride sulfureux	80
II. Acide hydrosulfureux	81
III. Acide sulfhydrique	81
IV. Chlorure stanneux	81
V. Sulfate d'hydrazine	81
VI. Thiourée	82
VII. Sulfate ferreux	82
VIII. Codéine et morphine	82
e) <i>Réactions de l'acide séléinique</i>	83
I. Anhydride sulfureux	84
II. Acide hydrosulfureux	84
III. Acide sulfhydrique	84
IV. Chlorure stanneux	85
V. Sulfate d'hydrazine	85
VI. Thiourée	86
VII. Thiosinamine	86
VIII. Sulfate ferreux	86
IX. Codéine	86
X. Morphine	87
B. RECHERCHE DU SÉLÉNIUM	89
a) <i>Dans divers produits chimiques</i>	89
b) <i>Recherche du sélénium dans le soufre natif</i>	93

c) Recherche du sélénium dans les pyrites	94
d) Recherche du sélénium dans quelques échantillons de verres.	96
C. — DOSAGES DU SÉLÉNIUM	98
1° Réduction de l'anhydride sélénieux par le sulfate d'hydra- zine.....	98
2° Réduction de l'anhydride sélénieux par l'acide sulfureux ..	101
3° Dosage de l'anhydride sélénieux par oxydation au moyen du permanganate de potassium	102
CONCLUSIONS	105

